# НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. Францевича

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

## Кирилюк Євгенія Сергіївна

УДК 621.762.8

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ФАЗО- І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКОВИХ ЗНОСО-КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ХРОМИСТА СТАЛЬ-ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИЙ ФЕРОХРОМ

Спеціальність 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали»

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_€. С. Кирилюк

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Маслюк Віталій Арсенійович, д.т.н., проф.

Київ – 2021

### АНОТАЦІЯ

Кирилюк Є.С. Закономірності фазо- і структуроутворення та властивості порошкових зносо-корозійностійких матеріалів на основі системи хромиста сталь-високовуглецевий ферохром.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 «Порошкова металургія і композиційні матеріали» (13 Механічна інженерія). – Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі розробки та дослідженню умов отримання, структури та властивостей композиційних матеріалів порошкових на основі залізосистеми високовуглецевий ферохром функціонального призначення. У зв'язку з чим проведено аналіз впливу температури спікання та легуючих добавок на основні фізико-механічні i особливості структуроутворення та експлуатаційні властивості хромистих карбідосталей.

В роботі на основі суміші порошків заліза та високовуглецевого ферохрому, отримано хромисту карбідосталь типу X17, встановлено вплив компонентного складу вихідної шихти на особливості структури та фазовий склад композиту.

Розроблено технологічну схему виготовлення порошкових композитів на основі заліза, методом вакуумного спікання, досліджено закономірності процесів їх структуроутворення, фізико-механічні, триботехнічні властивості та корозійну стійкість.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше для створення зносокорозійностійкого композиційного матеріалу класу хромистої карбідосталі запропоновано і експериментально підтверджено ефективність використання вихідних сумішей з порошків заліза та високовуглецевого ферохрому.

2. Вперше аналітично-графічним методом побудовано політермічний переріз діаграми стану Fe-Cr-C через (Сг<sub>0,81</sub>Fe<sub>0,19</sub>)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Fe (ФХ800-залізо). Це

дозволило встановити існування широких областей 2-х фазних рівноваг  $\alpha$ +(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> та  $\gamma$ +(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> придатних для створення хромистих карбідосталей, оцінити концентрацію компонентів і температуру утворення евтектики, вибрати перспективні склади та доцільний інтервал температур спікання композитів з різним вмістом ФХ800.

3. На основі дослідження закономірностей процесів спікання фазо- і структуроутворення порошкових карбідосталей «залізо–ФХ800», результатів мікродюрометричного, рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізів вперше встановлено механізм взаємодії частинок порошку високовуглецевого ферохрому із матрицею на основі заліза. Показано, що він полягає в утворенні ряду складних залізо–хромистих карбідів, характерною особливістю, яких є суттєві зміни хімічного і фазового складу карбідної складової композиту в інтервалі температур спікання 1000-1300<sup>°</sup>C, які описуються серією фазових перетворень:  $M_7C_3 \rightarrow M_3C$  (1000-1150<sup>°</sup>C)  $\rightarrow M_7C_3$  (1200<sup>°</sup>C)  $\rightarrow M_3C_2$  (1250-1300<sup>°</sup>C). Виявлено, що в результаті взаємодії заліза з високовуглецевим ферохромом в процесі спікання в структурі сплаву утворюється хромиста сталь у вигляді матричної металевої фази композиту.

4. Вперше запропоновано і досліджено вплив легуючих добавок боридів Ni та Ti, на особливості стуктуроутворення при спіканні хромистої карбідосталі. Показано, що борид нікелю активує усадку, знижає температуру спікання композиту на 50 °C, а диборид титану за рахунок утворення складних залізохромових карбоборидів і подвійного дибориду титану-хрому, призводить до підвищення на 10-13 % межі міцності на згин, в 1,8-2,5 рази зносостійкості матеріалу та 4-5 разів - корозійної стійкості композиту.

Ключові слова: карбідосталь, високовуглецевий ферохром, спікання, міцність, твердість, зносостійкість, корозійна стійкість.

### **SUMMARY**

Kyryliuk Y.S. Patterns of phase and structure formation and properties of powder wear-corrosion-resistant materials based on the chromium steel-highcarbon ferrochrome system.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.16.06 – «Powder metallurgy and composite materials» (13 Mechanical engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

This work is devoted to solving the urgent scientific and technical development problem and to study the conditions for the production, structure, and properties of powder composite materials based on the functional high-carbon ferrochrome system. In this connection, an analysis of the influence of sintering temperature and alloying additives features of structure formation and the main physico-mechanical and operational properties of chromium carbide steels.

In the work, based on a mixture of iron powders and high-carbon ferrochrome, chromium of carbide steels of the X17 type was obtained, the influence of the component composition of the initial charge, structure features and phase composition of the composite was established.

The paper investigates the effect of alloying additives - borides Ni and Ti, on the features of structure formation and properties during sintering of chromium carbidesteels. It is shown that boride additives lead to an improvement in the tribotechnical characteristics of composites, while improving the wear resistance of the material by a factor of 1.8-2.5 in comparison with the unalloyed composite. Additions of titanium diboride due to the formation of complex iron-chromium carboborides and double titanium-chromium diboride lead to an increase of 10-13% between the flexural strength and 4-5 times - the corrosion resistance of the composite.

A technological scheme has been developed for the manufacture of ironbased powder composites by vacuum sintering, the patterns of their structural formation, physical, mechanical, tribological properties and corrosion resistance have been investigated.

Scientific novelty of the results:

1. For the first time, to create a corrosion-resistant composite material of the chromium carbide steel, it was proposed and experimentally confirmed the efficiency of using iron powders and high-carbon ferrochrome.

2. For the first time, a polythermal cross-section of the Fe-Cr-C state diagram through  $(Cr_{0.81}Fe_{0.19})_7C_3$ -Fe (FH800-Fe) was constructed by analytical-graphical method. This allowed to establish the existence of wide regions of 2-phase equilibria  $\alpha$  + (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and  $\gamma$  + (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> suitable for chromium carbide steels, to estimate the concentration of components and the temperature of eutectic formation, to choose promising compositions and appropriate sintering temperature range. composites with different content of FH800.

3. Based on the study of the regularities of sintering processes of phase and structure formation of Fe-FH800 powder carbide steels, the results of microdyurometric, X-ray phase and micro-X-ray spectral analyzes, the mechanism of interaction of high-carbon ferrochrome powder particles with iron-based matrix was established for the first time. It is shown that it consists in the formation of a number of complex iron-chromium carbides, a characteristic feature of which are significant changes in the chemical and phase composition of the carbide component of the composite in the sintering temperature range 1000-1300°C, which are described by a series of phase transformations:  $M_7C_3 \rightarrow M_3C$  (1000-1150°C)  $\rightarrow M_7C_3$  (1200°C)  $\rightarrow M_3C_2$  (1250-1300°C). It was found that as a result of the interaction of iron with high-carbon ferrochrome in the sintering process in the structure of the alloy chromium steel is formed in the form of a matrix metal phase of the composite.

4. For the first time the influence of alloying additives - Ni and Ti borides on the peculiarities of structure formation during sintering of chromium carbide steel was proposed and investigated. It is shown that nickel boride activates shrinkage, reduces the sintering temperature of the composite by 50  $^{\circ}$  C, and titanium diboride due to the formation of complex iron-chromium carboborides and double titaniumchromium diboride, leads to an increase of 10-13% flexural strength, 1.8 -2.5 times the wear resistance of the material and 4-5 times - the corrosion resistance of the composite.

**Keywords:** carbidostal, high carbon ferrochrome, sintering, strength, hardness, wear resistance, corrosion resistance.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

### Cmammi:

1. Maslyuk. V. A. Structure and mechanical and tribotechnical properties of iron–high-carbon ferrochrome doped with Ni<sub>3</sub>B additions / V. A. Maslyuk, **E. S. Karaimchuk (Kyryliuk)**, M. I. Podoprygora, V. T. Varchenko, I. A. Sytnyk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. - Vol. 57, Nos. 3-4. – p. 175-181. *Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури та фазового складу, фізико-механічних та триботехнічних характеристик композитів легованих добавками бориду нікелю, обробка та аналіз результатів.* DOI 10.1007/s11106-018-9965-1.

2. Maslyuk V. A. The structure and properties of high-carbon ferrochromium powder produced from FKh800 ferroalloy / V. A. Maslyuk, **E. S. Karaimchuk** (**Kyryliuk**), V. D. Kurochkin, A. A. Mamonova, O. I. Khomenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. - Vol. 57, Nos. 5-6. – p. 251-256. *Особистий внесок здобувача: вивчення структури, хімічного, фазового складу і фізико-технологічні властивості порошку високовуглецевого ферохрому, аналіз мікроструктури та дифрактограми, обробка результатів мас-спектрометричного аналізу. DOI 10.1007/s11106-018-9976-у.* 

3. Maslyuk V.A. Production, structurization, and properties of wear-resistant 'iron-carbon alloy-granular hardmetal reinforcement' materials / V.A. Maslyuk, E.S. Karaimchuk (Kyryliuk), V.I. Alekseev, A.M. Verkhovlyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2019. - Vol. 58, Nos. 7-8. - p. 431-438. здобувача: Особистий внесок дослідження *VM06* отримання металоматричних зносостійких матеріалів, вивчення мікроструктури та механічних властивостей композитів, випробовування матеріалів на зносостійкість при ударно-абразивному зношуванні, аналіз результатів. DOI 10.1007/s11106-019-00092-x.

4. **Karaimchuk E.S. (Kyryliuk).** Structure and Properties of Iron (Chromium Steel)–High-Carbon Ferrochrome Powder Composites / E.S. Karaimchuk, V.A.

Maslyuk, M.I. Podoprygora, I.A. Sytnyk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. - Vol. 58, Nos. 9-10. – р. 503-507. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу умов отримання на фазовий склад, структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та хромистих сталей (X17H2, X13M2) з 35% (мас.)ферохрому ФХ800, дослідження стійкості до абразивного зношування в парі з алмазним кругом карбідосталей на основі заліза та хромистих сталей X13M2 і X17H2. DOI 10.1007/s11106-020-00103-2.

5. Маслюк В.А. Вплив добавок бориду нікелю на структуру та властивості спеченого сплаву залізо - високовуглецевий ферохром / В.А. Маслюк, Г.А. Баглюк, **Є.С. Караїмчук (Кирилюк)**, М.І. Підопригора // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – Луцьк, 2016. – Вип. 54. С. 203-208. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу добавок бориду нікелю на температуру спікання та процес ущільнення композитів на основі заліза, аналіз мікроструктур та обробка результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, побудування графіків залежності щільності, твердості, межі міцності на згин та пористості від температури спікання та кількості боридної добавки.

6. Маслюк B.A. Тенденції створення i додаткового легування зносостійких матеріалів на основі системи Fe-Cr-C (огляд) / В.А. Маслюк, **Є.С. Караїмчук (Кирилюк)**, А.А. Бондар // Металознавство та обробка металів. – 2018. - №2. – С.45 – 55. Особистий внесок здобувача: проведено огляд вітчизняних і зарубіжних робіт щодо отримання і вдосконалення, додаткового легування, структури шляхом та властивостей залізохромвуглецевих сплавів.

7. Maslyuk V. Peculiarities of the interaction of a highly carbonized ferrochrome with iron during sintering of 65% Fe-35% FH800 composite / V. Maslyuk, **E. Karaimchuk (Kyryliuk)**, O. Gripachevsky, G. Bagliuk, I. Sytnyk // International Scientific Journal Machines «Technologies. Materials». – 2019. – Issue № 8. - Р.370-372. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу

температури спікання на формування структури та фазового складу композитів, вимірювання мікротвердості складових порошкового композиту, вивчення механізму карбідних перетворень та зміни хімічного і фазового складу металевої складової в залежності від температури спікання.

8. Караимчук Е.С. (Кирилюк), Маслюк В.А., Мамонова А.А., Умерова С.А. Фазо-структурообразование и особенности поведения порошковых материалов «железо-высокоуглеродистый феррохром-борид никеля» В абразивного изнашивания. Известия BV30B. Порошковая условиях металлургия и функциональные покрытия. 2020. No. 1. C. 55-64. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу добавок бориду нікелю на структуру, фазовий склад. фізико-механічні триботехнічні та властивості карбідосталей, аналіз дифрактограм та результатів локального мікрорентгеноспектрального аналізу в залежності від кількості легуючої добавки, дослідження інтенсивності зношування і зносостійкості при обробці закріпленими частинками алмазного круга, дослідження поверхні зразків після випробувань, визначення механізму зношування. DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-55-64.

### Матеріали конференцій:

9. Караїмчук Є.С. (Кирилюк). Дослідження корозійної стійкості матеріалів на основі системи Fe-ФХ800 / Є.С. Караїмчук, В.А. Маслюк, М.І. Підопригора // ХІ Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». - Київ, Україна. – Квітень 19-20, 2018. – с.66-68. Особистий внесок здобувача: дослідження корозійної стійкості матеріалів на основі заліза та на основі хромистих сталей X17H2, X13M2 у трьох різних агресивних середовищах, обговорення результатів (очна форма).

10.КараимчукЕ.С.(Кирилюк).ВлияниеколичествавысокоуглеродистогоферрохромаФХ800наструктуруисвойства

порошковых износостойких материалов / Е.С. Караимчук, В.А.Маслюк // III Всероссийской научно-практической Материалы молодежной с международным участием «Современные технологии конференции композиционных материалов». – Уфа, Россия. – Февраль 21-22, 2018. – с.59-62. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу кількості ФХ800 та температури спікання на формування структури та властивості хромистих карбідосталей (заочна форма).

Karaimchuk E.S. (Kyryliuk). Influence of sintering temperature on the 11. structure and properties of weak-resistant powder materials of the Fe-FH800 system / E.S. Karaimchuk, V.A. Maslyuk, O.M. Gripachevsky, I.A. Sytnyk // 6th Samsonov Conference «Materials International Science of Refractory Compounds». - Kyiv, Ukraine. - May 22-24, 2018. - Р. 74. Особистий внесок здобувача: підготування сумішей вихідних порошків для отримання композитів. дослідження оптимальних умов отримання хромистих дослідження впливу температури спікання на карбідосталей, зміну структури і фазового складу композитів (очна форма).

12. **Кагаітсһик Е. (Кугуlіик).** Effect of Ni<sub>3</sub>B additives on the structure and properties of iron-high-carbon ferrochrome / E. Karaimchuk, V. Maslyuk, I. Sytnyk, M. Podoprygora, V. Varchenco // EURO PM2018 Congress & Exhibition.- Bilbao, Spain. – October 14-18, 2018. Особистий внесок здобувача: дослідження фізико-механічних та трибологічних властивостей карбідосталей, побудування графіків залежності твердості і міцності на згин від кількості легуючої добавки, вивчення зміни масового та лінійного зношування композитів в залежності від кількості легуючої добавки (заочна форма).

13. Караїмчук Є.С. (Кирилюк). Нові порошкові зносокорозійностійкі композиційні матеріали на основі хромистих сталей / Є.С. Караїмчук, В.А. Маслюк // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». - Київ, Україна. – Грудень 6-7, 2018. – С.55-56. Особистий внесок здобувача: приготування зразків, виготовлення шліфів,

дослідження особливостей структуроутворення та триботехнічних властивостей карбідосталей (очна форма).

14. **Karaimchuk Y. (Kyryliuk).** Phase - structure formation and features of the behavior of iron – high-carbon ferrochromium-nickel boride powder materials under abrasive wear conditions / Y. Karaimchuk, V. Maslyuk, G. Bagliuk // 10th international conference «Advanced materials and technologies». - Ninghai, China. – October 24-26, 2018. - P. 30. *Особистий внесок здобувача: дослідження структури композитів, вимірювання мікротвердості складових композитів, вивчення топографічних особливостей морфології зношуваних поверхонь, обговорення та аналіз результатів (заочна форма).* 

15. Караимчук Е.С. (Кирилюк). Использование порошковых композиционных износостойких материалов в области ракетно-космических технологий / Е.С. Караимчук, В.А. Маслюк // 7-я Международная конференция «Космические технологии: настоящее и будущее». - Днипро, Украина. – Май 21-24, 2018. – С.78. Особистий внесок здобувача: підготування суміші вихідних порошків для отримання композитів, дослідження їх структури та міцнісних характеристик (заочна форма).

16. Маслюк В.А. Влияние добавок борида никеля Ni<sub>3</sub>B на фазовый состав и тонкую структуру порошковых материалов железо - высокоуглеродистый феррохром / В.А. Маслюк, А.А. Мамонова, Е.С. Караимчук (Кирилюк), Г.М. Молчановская, Г.А. Баглюк// Сборник докладов 11-го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». – Минск, Белоруссия. – Апрель 10-12, 2019. – С.557-567. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу бориду нікелю на структуру та фазовий склад карбідосталей, аналіз дифрактограм карбідосталей, обговорення та аналіз розрахунків параметрів тонкої структури композитів (заочна форма).

17. **Karaimchuk E.S. (Kyryliuk).** The effect of titanium boride additives on the mechanical and tribological properties of materials in Fe-Cr-C system / E.S. Karaimchuk, V.A. Maslyuk, V.T. Varchenko // 13th CONFERENCE for YOUNG

SCIENTISTS in CERAMICS. - Novi Sad, Serbia. – October 16-19, 2019. - P.152. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу добавок боридів титану на структуроутворення, фізико - механічні та трибологічні властивості, аналіз мікроструктур та дифрактограм композитів (заочна форма).

18. **Karaimchuk Y. (Kyryliuk).** The effect of additives of ultrafine titanium nitride nanopowder on the structure, phase composition and mechanical properties of chromium carbidesteel / Y. Karaimchuk, V. Maslyuk, S. Kyryliuk // Eighteenth Young Researchers Conference «Materials Science and Engineering». - Belgrade, Serbia. – December 4-6, 2019. - Р.69. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу модифікуючих добавок в ультрадисперсному стані на структуру та властивості композитів на основі заліза (заочна форма).

19. Karaimchuk E. (Kyryliuk). Powder wear-and-corrosion-resistant materials based on the Fe-Cr-C system alloyed with additives of nickel and titanium borides / E. Karaimchuk, V. Maslyuk, G. Bagliuk, O. Gripachevsky // 6th INTERNATIONAL CONFERENCE «HighMathTech». - Kyiv, Ukraine. - October 28-30, 2019. - P.89. Особистий внесок здобувача: обговорення та порівняння фізико-механічних, триботехнічних властивостей хромистих карбідосталей на основі заліза з різними легуючими добавками, аналіз мікроструктур та результатів локального мікрорентгеноспектрального аналізу композитів, дослідження структури, фазового складу та властивостей карбідосталей на основі хромистих сталей (очна форма).

20. Караїмчук Є.С. (Кирилюк). Вплив температури спікання на структуру, елементний та фазовий склад карбідної та металевої фаз порошкових композитів Fe–ФХ800 / Є.С Караїмчук, В.А. Маслюк, О.М. Грипачевський // XII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізикоматеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». - Київ, Україна. – Квітень 18-29, 2019. - С. 62-64. Особистий внесок здобувача: вивчення впливу температури спікання на структуру хромистих карбідосталей, описання механізму розчинення високовуглецевого ферохрому в залізній матриці, аналіз результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, вимірювання мікротвердості складових композитів (очна форма).

### Патент:

21. Пат. №128532 Україна, МПК С22С 38/00, С22С 38/18. Порошковий зносокорозійностійкий матеріал на основі хромистої сталі / **Є.С. Караїмчук** (Кирилюк), В.А. Маслюк, М.І. Підопригора, заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України - № и2018 02640; заявлено 15.03.2018; опубл. 25.09.2018, Бюл. № 18/2018.

## **3MICT**

ВСТУП18
РОЗДІЛ 1
СУЧАСНИЙ СТАН ТА НАПРЯМКИ РОЗВИТКУ ПОРОШКОВИХ ЗНОСО
КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ25
1.1. Діаграма стану Fe-Cr-C і її особливості
1.2. Зносостійкі литі та порошкові матеріали на основі системи Fe-Cr-C28
1.3. Основні типи відомих порошкових зносостійких матеріалія
конструкційного призначення, їх переваги та недоліки
1.3.1. Матеріали з нерівноважною структурою
1.3.2. Композиційні матеріали на основі легованих сталей з добавками
твердих сполук41
1.3.3. Методи отримання та їх вплив на формування структури і властивостей
порошкових зносостійких матеріалів46
1.4. Висновки та постановка завдань роботи
РОЗДІЛ 262
ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКИ І ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ
ДОСЛІДЖЕНЬ
2.1. Характеристика вихідних матеріалів
2.2. Технологічний процес отримання сплавів
2.3. Методика дослідження структури, фазового та хімічного складу
сплавів
2.3.1. Мікроструктурний аналіз64
2.3.2. Скануюча електронна мікроскопія65
2.3.3. Кількісний аналіз структури отриманих зразків
2.4. Оптична профілометрія71
2.5. Методи підготовки зразків74
РОЗДІЛ 379

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ΦΑЗΟΒΟΓΟ СКЛАДУ, ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРУКТУРИ TA ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ПОРОШКОВИХ ЗНОСОКОРОЗІЙНОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ 3.1. Отримання, дослідження структури, хімічного, фазового складу і фізико технологічних властивостей порошку вуглецевого ферохрому (ФХ800).....79 3.2. Дослідження процесу пресування суміші порошків Fe – ФХ800......85 3.3.1. Дослідження впливу температури спікання на зміну хімічного і фазового складу металевої і карбідної складових композиту 65%Fe -3.4. Дослідження закономірностей процесу спікання сплавів системи хромиста сталь (X17H2,X13M2) – 35%ФХ800......98 3.5. Дослідження процесу спікання сплавів системи Fe – ФХ800 легованих добавками бориду нікелю Ni<sub>3</sub>B.....104 Дослідження процесу спікання сплавів Fe-35%ФХ800 легованих 3.6. добавками бориду титану......111 3.7. Рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз карбідосталей......117 3.7.1. Результати аналізу ФХ800 і матеріалу 65%Fe-35%ФХ800......117 3.7.2. Матеріали леговані добавками Ni<sub>3</sub>B.....121 3.7.3. Матеріали леговані добавками ТіВ<sub>2</sub>.....125 3.8. Висновки по розділу......130 ТРИБОТЕХНІЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ, TA КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХРОМИСТИХ КАРБІДОСТАЛЕЙ "Fe-35%ФХ800" З РІЗНИМИ ДОБАВКАМИ......133 4.1. Механічні властивості карбідосталей......133 4.2. Зносостійкість карбідосталей......137 4.3. Корозійна стійкість карбідосталей......147 4.4. Висновки по розділу......151

РОЗДІЛ 5	153
ДОСЛІДНО–ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КАРБІДОСТАЛІ	ВИРОБІВ 3 153
5.1. Характеристика виробу і технологічної схеми	153
5.2. Висновки до розділу	156
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	161
ДОДАТКИ	175
Додаток 1	176
Додаток 2	177
Додаток 3	184

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- РСА рентгеноструктурний аналіз;
- РФА рентгенофазовий аналіз;
- ЛМРС локальний мікрорентгеноспектральний аналіз;
- ОКР область когерентного розсіяння;
- ОЦК об'ємноцентрована кубічна;
- ГЦК гранецентрована кубічна;
- HRA твердість за Роквелом;
- σ<sub>зг.</sub> межа міцності на згин;
- $\gamma густина;$
- $\Delta V/V -$  об'ємна усадка;
- W<sub>m</sub> масове зношування;
- 1/Іл зносостійкість;
- К<sub>Iс</sub> тріщиностійкість;
- Ra середнє арифметичне відхилення профілю;
- Rp максимальна висота піку;
- Rv максимальна глибина долини профілю;
- Rz максимальна висота профілю.

### ВСТУП

Актуальність теми. Вдосконалення існуючих і розробка нових порошкових конструкційних матеріалів з підвищеними фізико-механічними, триботехнічними та функціональними властивостями є одним з напрямків розвитку сучасного матеріалознавства. Зростаючий дефіцит сировинних ресурсів для отримання основних і легуючих компонентів (Ni, Mo, Cr,V та ін.), що використовуються при створенні зносостійких матеріалів класу карбідосталей є визначальним і активує пошуки альтернативних складів матеріалів для виготовлення яких застосовуються доступні та недефіцитні складові вітчизняного виробництва.

Як відомо основу сучасних карбідосталей складають високолеговані нержавіючі, швидкоріжучі, хромомолібденові та мартенситостаріючі сталі, а в якості твердої складової в них використовуються переважно карбід або карбонітрид титану, що забезпечує високу твердість та зносостійкість виробів із них.

Вагомий внесок в розробку та застосування карбідосталей зробили вітчизняні та зарубіжні вчені: М.С. Ковальченко, Г.А. Баглюк, Г.Г. Сердюк, В.А. Маслюк, О.М. Сизоненко, О.М. Шевченко, С.С. Кіпарісов, Ю.Г. Гуревич, В.К. Нарва, Н.Р. Фраге, Я.П. Кубарсепп, F. Frehn, H.Gzewe, M.Mal Epner, P.H. David та ін.

До недоліків класичних карбідосталей відносяться відносно високі температури рідкофазного вакуумного спікання, схильність до росту зерна твердої складової, підвищена окислюваність, що приводить до погіршення фізико-механічних властивостей і недостатня корозійна стійкість.

Відомі також дослідження спрямовані на створення більш дешевших карбідосталей на основі системи залізо-карбід хрому  $Cr_3C_2$  та хромиста сталь-карбід хрому. До недоліків цих розробок слід віднести використання дорогого і вже дефіцитного  $Cr_3C_2$ , недостатню стійкість до корозії заліза необхідність використання готових порошків хромистих сталей для підвищення корозійної стійкості карбідосталей. Композити типу нержавіюча

сталь аустенітного класу – карбід хрому – дисиліцид молібдену належать до класу порошкових триботехнічних матеріалів, мають крупнозернисту пористу структуру, що негативно позначається на їх фізико-механічних властивостях і по суті вони не є карбідосталями.

На відміну від відомих рішень в роботі запропоновано для отримання хромистих карбідосталей використання замість високовартісного карбіду хрому  $Cr_3C_2$  дешевого і недефіцитного високовуглецевого ферохрому  $\Phi X800$ , а в якості вихідної металевої складової заліза, яке в процесі рідкофазного спікання і взаємодії з високовуглецевим ферохромом перетворюється на хромисту феритно-аустенітну сталь типу Х17. Основу ферохрому ФХ800 складає подвійний залізохромовий карбід типу M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, який характеризується мікротвердістю, корозійною стійкістю, окалиностійкістю. високою Плавлений ферохром промислового виробництва, в кусковому або гранульованому стані, завдяки високій крихкості досить легко подрібнюється в порошок придатний для одержання зносостійких і корозійностійких порошкових матеріалів і виробів із них. Тому дослідження умов отримання, структури та властивостей порошкових композиційних матеріалів на основі системи залізо-високовуглецевий ферохром типу карбідосталей є важливим і актуальним завданням, як в науковому так і в прикладному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України і виконана в рамках відомчої і цільвої тематики за темами: Ш-3-15, Ш-25-17(Ц), ІІ-10-16(Р).

- Ш-3-15 (№ 0112U002305) «Розробка фізико-хімічних основ процесів консолідації та структуроутворення високозносостійких металоматричних композитів на основі сплавів заліза, алюмінію та титану з високомодульними наповнювачами».
- III-25-17(Ц) (№ 0117U000251) «Фізико-технологічні основи процесів структуроутворення при синтезі високодисперсних порошкових і

отриманні з їх використанням залізовуглецевих ливарних сплавів та спечених композитів з підвищеним рівнем механічних та функціональних властивостей».

 - II-10-16(Р) (№ 0113U005064) «Розробка і впровадження технології виготовлення новітніх високозносостійких дисперснозміцнених композитів на основі залізовуглецевих сплавів для деталей привалкової арматури і вузлів тертя металургійного та гірничовидобувного устаткування».

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є створення на основі системи залізо-високовуглецевий ферохром нових зносокорозійностійких порошкових матеріалів класу карбідосталей за результатами дослідження закономірностей формування їх структури, фізико-механічних, триботехнічних, корозійних та функціональних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. За результатами критичного аналізу літературних джерел, з урахуванням сучасної будови діаграми стану Fe–Cr–C, даних про взаємодію складних хромозалізних карбідів з залізом і його сплавами обґрунтувати вибір перспективних складів хромистих карбідосталей.

2. Побудувати політермічний переріз діаграми стану Fe-Cr-C через Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Fe (Fe - ФХ800).

3.Встановити на підставі результатів мікроструктурного, рентгенофазового, мікродюрометричного і мікрорентгеноспектрального аналізів механізм фазових перетворень при спіканні і формуванні структури композиційних матеріалів Fe–ФХ800 отриманих методом рідкофазного спікання.

4. Дослідити вплив легуючих елементів та сполук на температуру спікання, фазовий склад, структуру і властивості карбідосталей. Визначити перспективні склади і режими отримання карбідосталей. Дослідити основні

фізико-механічні, триботехнічні і корозійні властивості отриманих матеріалів.

5. Встановити оптимальний склад і умови одержання карбідосталей.

6 Провести дослідно-виробничу апробацію зразків виробів і надати рекомендації з ефективних галузей застосування хромистих карбідосталей.

*Об'єкт дослідження:* процеси фазо-структуроутворення і формування властивостей при спіканні композитів на основі системи залізовисоковуглецевий (ФХ800) ферохром.

Предмет дослідження: вплив вмісту ферохрому, добавок боридів нікелю та титану на температуру спікання, ущільнення, структуру, фізикомеханічні, триботехнічні,корозійні та функціональні властивості порошкових хромистих карбідосталей.

Методи дослідження: оптична та електронна мікроскопія, металографічний, хімічний, мас-спектрометричний, мікрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний, диференціальний термічний аналізи, випробування на твердість, мікротвердість, міцність на згин та в'язкість руйнування. Триботехнічні випробовування, визначення абразивної і корозійної стійкості, дослідження функціональних властивостей матеріалів з використанням сучасного програмного забезпечення.

Експериментальна частина досліджень реалізована на сучасному науково–дослідному, випробувальному устаткуванні Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського.

### Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше для створення зносокорозійностійкого композиційного матеріалу класу хромистої карбідосталі запропоновано і експериментально підтверджено ефективність використання вихіднех сумішей з порошків заліза та високовуглецевого ферохрому.

2. Вперше аналітично-графічним методом побудовано політермічний переріз діаграми стану Fe-Cr-C через ( $Cr_{0,81}Fe_{0,19}$ )<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Fe (ФХ800-залізо). Це дозволило встановити існування широких областей 2-х фазних рівноваг  $\alpha$ +(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> та  $\gamma$ +(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> придатних для створення хромистих карбідосталей, оцінити концентрацію компонентів і температуру утворення евтектики і вибрати перспективні склади та доцільний інтервал температур спікання композитів з різним вмістом ФХ800.

3. На основі дослідження закономірностей процесів спікання фазо- і структуроутворення порошкових карбідосталей «залізо–ФХ800», результатів мікродюрометричного, рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізів вперше встановлено механізм взаємодії частинок порошку високовуглецевого ферохрому із матрицею на основі заліза. Показано, що він полягає в утворенні ряду складних залізо–хромистих карбідів, характерною особливістю, яких є суттєві зміни хімічного і фазового складу карбідної складової композиту в інтервалі температур спікання 1000-1300 <sup>о</sup>C, які описуються серією фазових перетворень:  $M_7C_3 \rightarrow M_3C$  (1000-1150 <sup>о</sup>C)  $\rightarrow M_7C_3$  (1200 <sup>о</sup>C)  $\rightarrow M_3C_2$  (1250-1300 <sup>о</sup>C). Виявлено, що в результаті взаємодії заліза з високовуглецевим ферохромом в процесі спікання в структурі сплаву утворюється хромиста сталь у вигляді матричної металевої фази композиту.

4. Вперше запропоновано і досліджено вплив легуючих добавок боридів Ni та Ti, на особливості стуктуроутворення при спіканні хромистої карбідосталі. Показано, що борид нікелю активує усадку, знижує температуру спікання композиту на 50 °C, а диборид титану за рахунок утворення складних залізохромових карбоборидів і подвійного дибориду титану-хрому, призводить до підвищення на 10-13 % межи міцності на згин, в 1,8-2,5 рази зносостійкості матеріалу та 4-5 разів - корозійної стійкості композиту.

### Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблено новий склад карбідосталі на основі системи «Залізовисоковуглецевий ферохром ФХ800» з високим опором до зносу та корозії, яка може ефективно використовуватися в умовах інтенсивного абразивного зносу в корозійноактивному середовищі (Патент № 128532 від 25.09.18 р.).

2. Наведено рекомендації щодо використання розроблених матеріалів в залежності від кількості карбідної та металевої складових, які дозволяють відповідно до умов експлуатації деталей вибирати найбільш придатний склад карбідосталі.

3. Розроблено та відпрацьовано технологію виготовлення із хромистої карбідосталі вставок молотків дробарок для приготування кормів. Виробничі випробування молотків на ВП НУБІП України «Агрономічна дослідна станція», армованих вставками із розробленої карбідосталі, показали підвищення їх довговічності в 2,5–3 рази порівняно з серійними молотками із термообробленої сталі 65Г при подрібненні фуражного зерна (пшениці, вівса, сої, ячменю, кукурудзи). Це забезпечує підвищення продуктивності кормоподрібнення та зменшення витрат на заміну зношених деталей (Акт випробовувань від 20.11.2019 р.).

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні результати роботи здобувачем отримано самостійно або за його безпосередньої участі. Автором проведено аналіз літературних джерел, розроблена методика проведення досліджень, обробку результатів та їх узагальнення, підготовку наукових статей та доповідей для міжнародних конференцій. Автором разом з науковим керівником визначені мета, постановка задачі дослідження, обговорення та інтерпретація науково-експериментальних результатів. За результатами усіх етапів роботи здобувачем сформульовано основні висновки, положення та рекомендації дисертаційної роботи.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукова праця, зокрема 8 статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях в галузі технічних наук, з яких 4 статті у виданні, що індексується в наукометричних базах даних «Scopus», 12 тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій та отримано 1 патент України на корисну модель. Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на 6,4 авторських аркушах, включає 21 таблицю, 69 рисунків, 3 додатка, список використаних джерел із 124 найменувань.

### **РОЗДІЛ 1**

# СУЧАСНИЙ СТАН ТА НАПРЯМКИ РОЗВИТКУ ПОРОШКОВИХ ЗНОСО-КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 1.1 Діаграма стану Fe-Cr-C і її особливості

Обгрунтований вибір перспективних складів карбідохромових матеріалів вимагає залучення сучасних даних про будову діаграми стану системи Fe-Cr-C, в даному випадку політермічного перерізу Fe-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Система Fe-Cr-C, як базова для розробки сталей, сплавів і композиційних матеріалів на основі заліза, незважаючи на те, що її дослідження триває ось уже більше століття, як і раніше викликає неослабний інтерес вчених і практиків. Система Fe-Cr-C містить такі типи подвійних карбідів, як  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  і  $M_3C_2$  (M = Fe, Cr), які знаходяться в рівновазі, як з аустенітом, так і з феритом [1,2]. Евтектичні сплави зазначеної системи є типовими зносостійкими матеріалами [3-5]. Їх зносостійкість тісно пов'язана з утворенням і кількістю складних карбідів заліза і хрому, особливо з тригональним карбідом типу М<sub>7</sub>С<sub>3</sub> [6-9]. В роботі [10] показано, що масова частка первинних карбідів М7С3 зростає зі збільшенням вмісту С, що підвищує зносостійкість таких сплавів. Автори роботи [11] виявили, що орієнтація первинних карбідів M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> щодо робочої поверхні виробу також може впливати на зносостійкість евтектичного сплаву системи Fe-Cr-C. [12-15], що дисперсні карбіди М<sub>7</sub>С<sub>3</sub> за умови швидкого Показано охолодження під час кристалізації, можуть збільшити твердість евтектичного сплаву системи Fe-Cr-C.

Огляд літератури виконаний в роботі [1], де проаналізовано 148 публікацій за результатами експериментальних досліджень структури сплавів, фазової рівноваги, перетворень і термодинаміки. Діаграма стану цієї системи представлена досить докладно в роботі [16], що дозволяє побудувати її політермічний переріз по променю Fe - Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 1.1). Як видно з розрізу Fe - Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, фази на основі заліза не перебувають у рівновазі з Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: між (α-Fe) або (γ-Fe) і Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> утворюється карбід (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Двофазні області (α-Fe) + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і (γ-Fe) + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> досить широкі, і саме в цих концентраційних областях можна отримати композиційні матеріали з високим рівнем властивостей. Двофазні сплави (Fe) + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> плавляться при температурі 1250-1270°C, а перетворення  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  відбувається в інтервалі від 745 до ~800°C. В області існування аустенітної γ-фази з пониженням температури протікає каскад фазових перетворень: евтектоїдне розкладання  $\gamma \rightarrow \alpha$ +(Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>+Gr (Gr - графіт) при 734°C, якому передує фазове перетворення  $\gamma$  + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> $\rightarrow \alpha$  + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> при 745°C і інше евтектоїдне розкладання — (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> $\rightarrow \alpha$  + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>+Gr при 658°C.



Рисунок 1.1 - Політермічний переріз Fe-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> діаграми стану системи Fe- Cr -C

Розчинення хрому в Fe<sub>3</sub>C робить карбід (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> термодинамічно стабільним в інтервалі температур 658-1250°C. Розрахунок по термодинамічній моделі [16] дає знати про подальше зменшення розчинності заліза в Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і зміна фазової рівноваги при 570°C (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>+Gr $\rightarrow \alpha$ + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і таким чином встановлення рівноваги між залізом і карбідом Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Фазові рівноваги в області розпаду  $\gamma$  -фази і карбіду (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> добре ілюструє ізотермічний переріз системи Fe-Cr-C при 700°C. Цей переріз запозичений з роботи [17] з невеликими поправками. Так, у цій роботі розчинність хрому в Fe<sub>3</sub>C завищена, тоді як розчинність заліза в Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> і Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> добре узгоджується з іншими даними [1]. Видно, що при 700°C (рис. 1.2) всі вибрані для дослідження склади (позначені крапками) потрапляють в двофазну область ( $\alpha$ -Fe) + (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

– склад зразків, які досліджувались



Рисунок 1.2 - Ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe-Cr-C при 700°C

Важливе значення для створення металокерамічних матеріалів має термомеханічна сумісність фаз, від якої залежить рівень напружень на їх межах, тобто тверда складова і металева зв'язка повинні мати близькі коефіцієнти термічного розширення при відповідних модулях пружності. В якості критерію термомеханічної сумісності використовували прирощення термічних напружень при охолодженні сплаву по відношенню до температури, що змінюється від температури рідкофазного спікання до кімнатної.

Оцінку проводили для сплаву з Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, у який при спіканні перетворюється вихідний Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Необхідні значення КТР (коефіцієнта

термічного розширення) взяті з [18, 19]. При розрахунку враховували те, що після затвердіння металевої зв'язки твердого сплаву (при температурі ~ 1150-1200 °C) напруги в обох фазах рівні нулю. Це припущення цілком виправдано тому, що напруга в сполучній фазі при кристалізації може бути не більше її межі текучості, який при цій температурі досить невеликий, а напруга в карбідній фазі на порядок менше.

Розрахунок показує, що при кімнатній температурі напруга в залізовуглецевій зв'язці досягає 54 МПа, а в  $Cr_7C_3$  - всього 7,2 МПа. Це свідчить про те, що сталева зв'язка в такому твердому сплаві знаходиться в практично недеформованому стані, оскільки напруга в ній в 4,5 рази менше межі текучості вуглецевої сталі в нормалізованому стані (245 МПа). Таким чином, сплав  $Cr_7C_3$ -Fe має гарну термомеханічної сумісністю фаз.

Заевтектичний сплав Fe-Cr-C  $\epsilon$  свого роду типовим зносостійким матеріалом. Його висока зносостійкість тісно пов'язана з утворенням складних карбідів перехідних металів, типу M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Встановлено, що масова частка первинних карбідів M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> збільшується зі збільшенням вмісту C. При цьому відповідно підвищується зносостійкість. Також показано, що орієнтація первинного карбіду M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> також може впливати на зносостійкість евтектичного сплаву Fe-Cr-C. Встановлено, що карбіди M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> за допомогою швидкого охолодження можуть збільшити твердість евтектичного сплаву [17].

## 1.2. Зносостійкі литі та порошкові матеріали на основі системи Fe-Cr-C

Зносостійкі матеріали цієї системи умовно можна розділити на литі, наплавочні та порошкові.

Однією із фундаментальних праць спрямованих на створення нових литих зносостійких сплавів для роботи в умовах тертя, ерозії і корозії, є робота [20] в якій В.І. Тихоновичем показано, що легування сплаву 130Х15, з вихідною аустенітною структурою молібденом, вольфрамом, ванадієм,

ніобієм зумовлює значне підвищення зносостійкості в умовах тертя ковзанням. Легування молібденом і ванадієм приводить до перетворення  $M_7C_3$  в  $M_{23}C_6$  при термічній обробці і утворенню карбіду  $M_6C$  та інтерметаліду  $Fe_{36}Cr_{10}Mo_{12}$ . Максимальну зносостійкість, мають сплави, в структурі яких переважають карбіди  $M_{23}C_6$ .

Встановлено, що при легуванні Mn, Ni, Cu, які розширюють  $\gamma$  - область максимум зносостійкості досягається, коли в контактній зоні тертя реалізується  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  перетворення і при цьому встановлюється оптимальне співвідношення 50:50  $\gamma$  і  $\alpha$  фаз. Також показано, що використання мартенситного перетворення, як механізму зміцнення і одночасно релаксації напружень в приповерхневих шарах матеріалів при терті, є вельми перспективним напрямком. При визначенні впливу легуючих елементів встановлено, що високій зносостійкості відповідає підвищений вміст хрому у зовнішньому шарі контактної зони і рівномірне зниження твердості при переході до вихідної структури.

Дослідження впливу модифікуючих добавок на структуру, властивості та зносостійкість Fe-Cr-C сплавів показало, що введення добавок P3M підвищує дисперсність металевої матриці, сприяє руйнуванню сітки евтектичних карбідів і сфероідизації і коагуляції карбідної фази. Локалізуючись на границях зерен поверхневоактивні елементи (церій, ітрій, неодим) суттєво впливають не тільки на процеси первинної і вторинної кристалізації, але і на перерозподіл легуючих елементів в деформованих тертям поверхневих шарах металу, зокрема, спостерігається підвищений вміст зміцненого аустеніту. Модифіковані хромисті сталі і чавуни мають більш високі міцність, пластичність і корозійну стійкість.

В подальших дослідженнях, присвячених формуванню зносостійких структур хромистих сталей і чавунів, встановлено, що введення в промислові хромисті сталі (12X18H9T, 12X17, 20X13) додаткових зміцнюючи фаз, з підвищеною енергією руйнування, призводить до утворення евтектик при порівняно малим вмістом їх у евтектиці (12-15 %, об.). З'ясовано, що

29

інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя сплавів системи Fe-Cr-C у квазібінарному розрізі Fe-Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(Cr/C=10) набувають мінімальних значень саме при евтектичному або наближених до нього складі сплавів. У сплавах системи Fe-Cr-C бажано, щоб карбідна складова розташовувалась у вигляді відокремлених включень, а матриця була додатково зміцнена за рахунок вторинних карбідів. Для умов абразивного зношування бажано не прагнути досягти максимальної твердості, а забезпечити підвищений вміст (>50%) метастабільного аустеніту, який під дією деформації перетвориться в мартенсит на поверхні що зношується.

За рубежем виконано ряд робіт присвячених впливу сильних карбідоутворюючих металів (титан, ванадій, ніобій, вольфрам, молібден) на структуру, фізико-механічні, триботехнічні властивості сплавів системи Fe-Cr-C та наплавок із них. Так в роботі [21] досліджено вплив добавок титану на мікроструктуру та властивості виливків із хромистого білого чавуну (16%Cr, 2,5%C), з метою підвищення їх зносостійкості.



Рисунок 1.3 - Мікротвердість матриці залежно від вмісту титану в хромистому чавуні

Встановлено, що добавки титану зменшують розмір зерна аустеніту, дещо знижують об'ємний вміст карбідів  $Me_7C_3$ , суттєво підвищують мікротвердість матриці (рис.1.3), загальну твердість чавуну і не впливають на тріщиностійкість. Показано, що при легуванні чавуну 2 % Ті, за рахунок взаємодії з вуглецем, утворюється до 3 % об. карбіду титану ТіС, що приводить до зростання твердості сплаву від 50 до 60 HRC (рис.1.4).



Рисунок 1.4 - Залежність твердості і в'язкості руйнування білого хромистого чавуну від вмісту титану

Переважна кількість робіт, опублікованих за рубежем, присвячена нанесенню на стальну поверхню зносостійких шарів із сплавів системи Fe-Cr-C методами електродугового наплавлення та наплавлення порошковим дротом. В роботі [22] досліджено вплив добавок ніобію в кількості 6,03 – 6,12 % і по 0,2 % ванадію і вольфраму на формування мікроструктури, механічні властивості і абразивну стійкість багатошарових наплавок із високохромистих чавунів.

Встановлено, що при додаванні біля 6% ніобію за рахунок утворення карбідів з високою мікротвердістю зростає загальна твердість і підвищується зносостійкість наплавленого шару. Добавки вольфраму і ванадію в кількості 0,21% кожного зміцнюють як матрицю так і карбідні фази і дещо підвищують твердість і зносостійкість поверхневого шару. Збільшення вмісту вольфраму і ванадію понад 0,21 % хоча і приводить до зростання твердості, практично не впливає на абразивну стійкість наплавок.

Показано [23], що добавки ферованадію в кількості 1,5-3 (%, мас.) введеного у порошковий дріт ( 25-30 % Сг і 3,5 – 4 % С) приводять до підвищення абразивної стійкості наплавленого шару в 2,5 рази (рис.1.5). Оптимальний вміст добавки складає 2-2,5% мас. Автори вважають, що при

охолодженні зразка утворюються первинні карбіди гексагональної форми тоді як вторинні карбіди кристалізуються у формі видовжених стрижнів і дрібних включень сферичної форми. Вони відносять їх до карбідів типу Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.



Рисунок 1.5 - Вплив тривалості випробовувань на втрату маси наплавленого шару з різним вмістом ферованадію в сплаві

Зі збільшенням кількості ванадієвої добавки мікроструктура наплавленого шару подрібнюється. Це вказує на те, що добавки ферованадію проявляють себе, як інгібітори росту зерен наплавлюваних покриттів. Нажаль, в роботі не наведено тип вторинних карбідів ванадію, що не дозволяє встановити кінцевий фазовий склад покриттів.

Досліджено [24] вплив добавок титану (0,28; 0,63 і 1,17 % мас.) введеного у вигляді феротитану в порошковий дріт, що містив 25 % ферохрому, 3 % феромарганцю, 3 % феросиліцію, решта - залізо на мікроструктуру і абразивну стійкість наплавок на сталь (ASTM1045). Встановлено, що зі збільшенням вмісту титану до 0,63 (%, мас.) твердість твердосплавного шару зростає від 58 до 61 HRC, що підвищує абразивну стійкість наплавок. Підвищення вмісту титану до 1,17 (%, мас.), в результаті перебудови мікроструктури Fe – Cr - C сплаву від заевтектичної на доевтектичну, знижує твердість до 55 HRC і відповідно погіршує зносостійкість наплавки. Карбіди типу (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> із збільшенням вмісту

титану і утворенням частинок ТіС змінюють форму і стають більш дрібнозернистими.

В роботі [25] вивчено вплив добавок  $TiB_2$  (2 %, мас.) і 1,3 та 5 (%, мас.) Nb на мікроструктуру і стійкість проти абразивного зношування наплавок із широковживаного порошкового дроту зі сплаву Fe-Cr-C (M-1). Хімічний склад твердих наплавок наведено в табл. 1.1. Наплавки здійснювали за допомогою зварювального апарату на підкладки із маловуглецевої сталі, з нанесенням чотирьох послідовних шарів.

Таблиця 1.1. - Хімічний склад твердих наплавок із високохромистих чавунів

N⁰	С	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	В	Nb
M-1	5,9	1,82	0,63	30,98	0,15			
M-2	5,56	1,89	0,58	31,38	0,16	0,56	0,24	
M-3	5,56	1,93	0,65	29,25	0,12	0,57	0,25	0,85
M-4	5,53	0,9	0,6	26,4	0,16	0,52	0,2	2,45
M-5	5,03	1,7	0,67	26,65	0,17	0,62	0,25	4,57

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що при додаванні  $TiB_2$  у залізохромвуглецевому сплаві утворюється нова тверда фаза TiC, а при одночасному введенні  $TiB_2$  і Nb з'являється тверда композитна фаза TiC - NbC. Відповідно зростає мікротвердість матриці, проте це практично не впливає на загальну твердість наплавленого сплаву. Легування добавками  $TiB_2$  та Nb також приводить до зменшення розміру карбідів типу  $M_7C_3$  та підвищення зносостійкості наплавки в 7, 5 разів (рис. 1.6).



Рисунок 1.6 - Вплив складу наплавок на втрату їх маси при абразивному зношуванні

Таким чином армування (зміцнення) металевої матриці виділеннями складної твердої фази TiC - NbC сприяє утворенню дрібнозернистої структури і суттєво підвищує стійкість до абразивного зношування наплавок із високохромистих чавунів.

Авторами роботи [26] досліджено вплив добавок порошків феробору і ферохрому до зварювального дроту зі сталі AISI1020 на твердість і зносостійкість наплавок при сухому терті по шкурці із SiC. Методом відкритого електродугового зварювання з використанням масивного дроту і додаванням різної кількості порошкової суміші феробору і ферохрому було виготовлено п'ять зразків наплавок, кількість добавок феросплавів в яких наведено в табл. 1.2.

			Вміст
			феросплавів
Зразок	FeB	FeCr	у наплавці
A		100	50
В	10	90	47,5
С	20	80	48
D	30	70	48,2
Е	100		49,2

Таблиця 1.2. - Склад феросплавних порошкових сумішей, % мас.

Випробування наплавлених шарів показали, що максимальну твердість (73 HRC) мають покриття складу (30 % дріт - 70 % (30 % FeB – 70 % FeCr)), а найвищу стійкість проти абразивного зношування мав шар наплавлений з використанням 100 % FeB (рис. 1.7).



Рисунок 1.7. - Вплив кількості FeB в шихті на зносостійкість і твердість наплавлених шарів

Це пояснюється утворенням складних боридів і карбоборидів заліза (FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>2</sub>3 (C, B)<sub>6</sub>, Fe<sub>3</sub>B<sub>0,7</sub>C<sub>0,3</sub>) і збільшенням об'ємного вмісту твердих фаз, підвищуючих загальну твердість і абразивну стійкість наплавок. Зазначається, що боридні і карбоборидні фази фіксуються лише у наплавленому шарі складу (E), в якому вихідний вміст феробору складав 100%.

За останні десятиліття активна увага приділяється дослідженням впливу ультрадисперсних (нанорозмірних) тугоплавких сполук TiCN, SiC, TiN,WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, як інокулюючих, модифікуючих добавок, на формування мікроструктури, фізико – механічних та триботехнічних властивостей сталей і сплавів. Показано [27], що застосування ультрадисперсних модифікаторів другого роду призводить до зменшення розміру ливарного зерна в сталях у 2,5-3 рази, диспергує кристали карбідів в хромистих чавунах з заевтектичною структурою, забезпечує формування і збереження в литій структурі сплавів після термічної обробки регулярних наноструктурних включень зміцнюючих фаз, підвищує межу міцності на згин хромистих чавунів до 900МПа і їх абразивну стійкість на 30-50 %.

Залізохромвуглецеві матеріали і вироби із них успішно отримують також за технологією порошкової металургії - твердофазним або рідкофазним спіканням порошкових композицій.

Одна із перших спроб створення таких матеріалів була здійснена в роботі [28] в якій для цього використали суміш порошків заліза (65 %), білого чавуну (25 %) і хромистої сталі Х30 (10 %). Спікання за режимом що не приводив до гомогенізації складу була отримана порошкова зносостійка сталь ЖЧ25Х3. В умовах граничного тертя по контртілу із швидкоріжучої сталі Р18, швидкості ковзання 2,5 м/с і навантаження 3,4 МПа, змащенні веретенним маслом темп зношування сталі ЖЧ25Х3 складав всього 0,056 мкм/км проти 0,240 мкм/км для литої сталі ШХ15. Це забезпечило збільшення ресурсу роботи деталей масляного насоса в 6 разів порівняно зі сталлю ШХ15. До числа порошкових зносостійких матеріалів на основі системи Fe – Cr - C відносяться також сплави Fe - Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Встановлено [29], що збільшення вмісту заліза в шихті від 40 до 85 % мас. приводить до підвищення границі міцності на згин від 600 до 1900 МПа, ударної в'язкості від 10 до 110 кДж/м<sup>2</sup>, абразивної стійкості від 0,253 до 0,460 км/мм і зниженні твердості від 57 до 45 HRC. Оптимальним поєднанням фізикомеханічних і триботехнічних властивостей володіють сплави на основі заліза з 25-30 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. В подальших дослідженнях, [30] замість Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> для створення порошкових залізохромвуглецевих матеріалів було запропоновано високовуглецевого ферохрому ФХ800 використання промислового виробництва. Суттєвими перевагами ФХ800 є його не дефіцитність, низька вартість і підвищена крихкість, що дозволяє досить просто отримувати з нього порошок методом механічного подрібнення.
Експерименти показали, що найбільш вдале поєднання фізикомеханічних та триботехнічних властивостей спостерігається для матеріалу 65 % Fe – 35 % ФХ800. Це вказує на економічну доцільність, перспективність заміни дорогого і дефіцитного карбіду хрому  $Cr_3C_2$  на дешевий і широковживаний високовуглецевий ферохром ФХ800 при створенні порошкових зносостійких матеріалів типу хромистих карбідосталей.

Можна зробити наступні узагальнення і рекомендації:

До складу хромистих сталей і чавунів перспективно додатково вводити сильні карбідо – і боридоутворюючі елементи (Ті, V, Nb, Mo, W), які забезпечують утворення спеціальних карбоборидів і перерозподіл хрому між твердою фазою і металевою матрицею. Найбільшої уваги заслуговує титан, введення якого у вигляді феротитану та бориду титану ТіВ<sub>2</sub> спільно з ніобієм, за рахунок утворення складного карбіду титану – ніобію, армуючи матрицю, підвищує абразивну стійкість наплавленого шару до 7,5 раз.

Серед феросплавів найбільш перспективними добавками є феротитан, феробор і ферохром. Вибір оптимальних складів добавок феросплавів необхідно проводити з урахуванням вимог до властивостей матеріалів і конкретних умов експлуатації виробів із них.

Особливо перспективним на сьогодні вважається використання легуючих і модифікуючих добавок в ультрадисперсному стані ( нанопорошки TiCN, TiN, SiC, WC,  $Al_2O_3$  та iн.). Це пояснюється тим, що нанопорошки тугоплавких сполук лише в кількості 0,01 % об. окрім модифікуючої і інокулюючої дії ефективно впливають на якість відливок зі сталі і сплавів. На жаль широкому впровадженню нанопорошків в металургійне виробництво перешкоджає ïΧ дороговизна, висока активність при зберіганні i транспортуванні.

При створенні зносостійких порошкових залізохромвуглецевих матеріалів необхідно враховувати більшість рекомендацій, які стосуються розробки і додаткового легування і модифікування хромистих сталей і чавунів металургійного виробництва. До них в першу чергу можна віднести

використання в якості основи хромистих сплавів і легуючих добавок перехідних металів IV-V груп Періодичної системи ( Ті, Мо, V, Nb) та їх тугоплавких сполук в нанодисперсному стані.

# **1.3.** Основні типи відомих порошкових зносостійких матеріалів конструкційного призначення, їх переваги та недоліки

#### 1.3.1. Матеріали з нерівноважною структурою

Основним принципом отримання порошкових зносостійких матеріалів є необхідність створення, чітко вираженою нерівноважної структури, яка повинна складатися з твердих зерен, рівномірно розподілених в пружнопластичній металевій матриці. Така гетерогенна структура забезпечує ефективне гальмування руху дислокацій і рекристалізаційних процесів, як при низьких, так і при високих температурах. У гетерогенному матеріалі з такою структурою, при терті, навантаження розподіляється по твердим включенням, а релаксація напружень відбувається в пружнопластичній металевій матриці. В цьому випадку пружнопластична металева матриця повинна забезпечити релаксацію виникаючої напруги і одночасне зниження ймовірності зародження втомних тріщин при мінімальній деформації [31]. Виготовлення пари тертя з гетерогенних матеріалів забезпечує можливість переривання процесу лавиноподібного макросхоплювання, яке починається в місцях контактів матриця-матриця, (що приводить до зварювання металевих поверхонь) в момент утворення контактів матриця - тверде включення і тверде включення - тверде включення призводять до мікросхоплювання.

Така гетерогенна структура дозволяє виключити макросхоплювання і підвищити зносостійкість матеріалів при терті. В процесі тертя можливі наступні випадки контактів: метал - метал (М-М), метал - тверді включення (М-ТВ), тверді включення - тверді включення (ТВ-ТВ). В першому випадку спостерігається схоплювання поверхонь і як наслідок їх адгезійне зношування супроводжується виникненням тріщин руйнування і утворенням

оксидів металів. При контактах другого (М-ТВ) і третього (ТВ-ТВ) типів більшості відбувається i випадків схоплювання не лавиноподібне макросхоплювання характерне для тертя металевих поверхонь, змінюється мікросхоплюванням, яке переривається на контактах М-ТВ і ТВ-ТВ. Інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя визначається переважно параметрами мікросхоплювання між поверхнями, що труться, а також вмістом компонентів, розміром зерен фаз, що підсилюється навантаженням, температурою в зоні контакту і швидкістю ковзання. Відомо, ЩО максимальний коефіцієнт тертя спостерігається при терті однойменних металів, які мають ОЦК і ГЦК кристалічні гратки, а також різних металів з високою розчинністю в твердому стані, або таких, які утворюють інтерметаліди.

Ряд зносостійких порошкових матеріалів був розроблений в Інституті проблем матеріалознавства НАН України. Найбільш яскравими представниками матеріалів такого типу є хромиста сталь Ж425Х3 [32]. Хромисту сталь отримують з шихти, що складається з 65% залізного порошку, 25% порошку білого чавуну і 10% порошку сталі Х30.

В якості хромовмісної добавки може використовуватися ферохром, порошкова хромиста сталь, хромований залізний порошок, а також порошки карбіду хрому. При цьому, передумовами для створення чітко вираженої нерівноважної структури даному випадку В служить використання високолегованих хромистих добавок і застосування режимів спікання, що не гомогенізації приводять до структури. Після спікання матеріал характеризується нерівноважною структурою в межах мікрооб'ємів: окремі зерна сплаву з високим вмістом хрому оточені полем, що являє собою ферито-перліт, який, після гартування з 840 °С набуває структури мартенситу або троосто-мартенситу. Мікротвердість основи складає 5,0÷7,0 ГПа, багатих карбідами 10.5÷13.0 хромистих включень, \_\_\_\_ ГПа [28]. Зносостійкість деталей масляного насоса з порошкової сталі ЖЧ25Х3, не дивлячись на залишкову пористість в 10÷12 %, перевищує зносостійкість аналогічних деталей з литої підшипникової сталі ШХ15 в 6 раз [28,33].

Застосування бору при виготовленні конструкційних та зносостійких порошкових композицій зумовлене рядом його унікальних властивостей. Автори роботи [34] вважають, що використання бору (поряд з ванадієм, титаном, ніобієм) відкриває принципово нові можливості для одержання економнолегованих сталей з високими експлуатаційними характеристиками. Евтектичні сплави бору з залізом мають, як правило, більш високу температуру плавлення, добре змочують твердофазне залізо, відновлюють оксиди і, що особливо важливо, схильні до гетерогенізації при взаємодії з іншими легуючими елементами.

Для одержання сталей застосовували суміші залізного порошку з карбідом бору в кількості 1 і 3 % відповідно. До складу цих сталей вводили вуглець у вигляді графіту в кількості від 0,5 до 2,0 %. В якості еталонів, були обрані зразки, із сумішей залізного порошку з такою ж кількістю графіту, але без присадок бору, а також зразки з 1 і 3 % карбіду бору, але без додатково введеного вуглецю. Твердість спечених матеріалів з 1 та 3 % В<sub>4</sub>С і додатково введеним вуглецем залежить від двох чинників – значень їх пористості і характеру мікроструктури, пов'язаною у свою чергу з температурою спікання. Так, при відносно низькій температурі спікання (1100 °C) і приблизно однаковій пористості твердість зазначених матеріалів нижча за еталонні зразки із 1 і 3 % В<sub>4</sub>С, що додатково не містять вуглецю [35,36].

Введення добавок карбіду бору  $B_4C$  в залізний порошок також дозволяє отримати високоміцні порошкові зносостійкі матеріали [37]. Перевагою боровмісних матеріалів на залізній основі є їх технологічність. Технологія отримання виробів включає операції змішування компонентів, холодного пресування при тиску 600-800 МПа і спікання у водні при 1100 - 1200°C протягом 2 годин [38]. В процесі спікання виробів утворюється рідка фаза, що активує усадку. Це сприяє підвищенню міцності і твердості матеріалів. Спечені матеріали системи залізо - карбід бору мають доевтектоїдну

дрібнозернисту структуру перліту або ферито-перліту з карбоборидами заліза і хімічними сполуками типу Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>2</sub>B, FeB [39,40], а також розташовану на межі зерен евтектику. Гетерогенна структура матеріалу, що представляє собою леговану матрицю і тверді включення складних карбідів і боридів, забезпечує підвищену зносостійкість, наприклад у порівнянні зі сталлю 45 у 3-3,5 рази [41].

Підвищеною зносостійкістю характеризуються також матеріали типу залізо – ферохром, залізо – феромарганець, залізо – феротитан, залізо – карбід титану, залізо – карбід хрому.

# 1.3.2. Композиційні матеріали на основі легованих сталей з добавками твердих сполук

Високими корозійними та жаростійкими властивостями володіють сплави на основі нержавіючих аустенітних сталей [42, 43], завдяки високій в'язкості та аустенітній структурі зв'язки. Дані сплави мають високу твердість, яка досягається збільшенням вмісту твердої фази, тобто зміцнення відбувається без застосування термічної обробки. Проте основним недоліком є невисока абразивна стійкість [44, 45].

Серед відомих високо зносостійких порошкових композиційних місце матеріалів чільне займають карбідосталі Карбідосталі [46]. представляють собою композиційні матеріали, які складаються із частинок дисперсних зміцнювальних фаз, переважно карбідів з масовою долею від 10 до 70%, рівномірно розподілених по стальній матриці. По своїм властивостям карбідосталі займають проміжне положення між швидкоріжучими сталями і твердими сплавами. У зв'язку з відносною простотою їх отримання і невисокою вартістю їх застосовують замість твердих сплавів при виготовлені штампового і рідше ріжучого інструменту. Матеріали даного типу використовуються також для різних конструкційних деталей, які піддаються інтенсивному зносу та працюють при високих температурах і в корозійних середовищах. Коефіцієнт теплового розширення у них майже такий же, як у легованих сталей, за рахунок чого в зварних швах виникають значно менші напруги, ніж у з'єднаннях твердого сплаву і сталі. У відпаленому стані карбідосталі, як правило, можна піддавати механічній обробці.

Таким чином, карбідосталі володіють унікальними властивостями, об'єднуючи в собі твердість і зносостійкість твердих сплавів з міцністю і в'язкість легованих сталей.

Карбідосталі можна класифікувати за типом матричної основи і твердої складової. Спочатку для їх отримання методами порошкової металургії частіше за все використовували карбід титану, а в якості металевої складової – вуглецеві сталі, які в подальшому з метою підвищення твердості були замінені легованими. Леговані сталі, як правило, отримують змішуванням порошків заліза і легуючих металів, спільним відновленням оксидів, а також розпиленням розплавів.

Більшість стальних зв'язок містять значну кількість вуглецю, хрому, нікелю, молібдену та ін.. Ці елементи забезпечують хороший зв'язок між металевою основою та карбідними зернами і високі механічні властивості карбідосталей.

Нікель позитивно впливає на в'язкість. Зменшення вмісту вуглецю в стальній матриці призводить до деякого підвищення міцності на згин [47]. В той час, як присутність вільного вуглецю або нестехіометричність карбіду можуть змінити хімічний склад сталі і, відповідно, структуру стальної зв'язки після спікання. Останнє впливає на механічні властивості, ускладнює вибір режимів термічної обробки (TO) карбідосталі. Так, при спіканні сплавів з дефектним по вуглецю карбідом титану відбувається насичення його вуглецем із стальної зв'язки, що викликає зневуглецювання сталі і погіршує протікання зміцнюючої закалки. Тому після спікання і термічної обробки міцність на стиснення і згин закономірно зменшуються зі збільшенням степені дефектності карбіду титану за вуглецем. За даними інших досліджень, змінюючи вміст атомів вуглецю в карбіді титану в області гомогенності TiC<sub>x</sub>, а також легуючи неметалеву підгратку атомами азоту,

кисню або металеву – атомами Zn, Nb, W, V, Cr, Mo, можна керувати фізикомеханічними характеристиками карбідосталей.

Співвідношення в карбідосталях тугоплавких карбідів і стальної складової вибирають в залежності від призначення та вимог, які висуваються до одержуваного матеріалу. Чим вище вміст тугоплавкої фази, тим більша твердість і зносостійкість матеріалу, але тим важче він піддається механічній обробці у відпаленому стані. З метою підвищення властивостей і розширення галузей застосування були розроблені карбідосталі на основі нержавіючих і мартенситностаріючих сталей з добавкою різних карбідів, а також інших тугоплавких сполук [48-50].

Відомі також роботи авторів [48], дослідження яких спрямовані на карбідосталей нержавіюча створення системи сталь-карбід хрому конструкційного призначення підвищеними функціональними 3 властивостями. Було встановлено наявність взаємодії карбідів хрому з основою, ефективність якого зростає по мірі зниження дисперсності карбідних включень (30, 80, 130 і 200 мкм.). Про це свідчить підвищення мікротвердості основи, а також збільшення параметрів її кристалічної гратки, що обумовлено дифузією хрому і вуглецю із карбідів в матрицю. Мікротвердість самих карбідів при цьому значно знижується. Виявлені складні карбіди типу (Cr,Fe)<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> з досить високим вмістом заліза. Ступінь взаємодії карбідних включень з матрицею в залежності від умов спікання ( більш сильна – у вакуумі, слабша – у водні) при T=1200°С визначається також типом порошку основи. Максимальна активність дифузійних процесів спостерігається у зразків із розпиленого порошку марки X18H12M2, мінімальна – у матеріалів із порошку X18H12, отриманого дифузійним методом.

Як показали результати мікрорентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізів, взаємодія карбідів з металевою матрицею із високолегованої сталі аустенітного класу X23H18 не така активна, як з матрицею із менш легованих сталей того ж класу. Якщо в металевій матриці зразків із сталей X18H15, X18H12 і X18H12M2 вміст хрому на декілька відсотків перевищує його кількість в еталонних зразках (без добавки карбідів), то в матриці із сталі X23H18 він залишається майже незмінним і навіть дещо зменшується. Дисперсні карбіди в матеріалах із менш легованих сталей переважно представляють собою (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, а із сталей з високим вмістом хрому (X23H18) – (Cr,Fe)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Результати металографічних досліджень показують, що мікроструктура основи складається із ділянок аустеніту з двійниками, характерними для без вуглецевих нержавіючих хромонікелевих сталей, і областей, насичених вуглецем в результаті його дифузії із карбідних включень. Такі області розташовуються навколо карбідних включень або на місці розчинених в основі дисперсних карбідів. Після термічної обробки на участках, збагачених вуглецем, утворюються вторинні дисперсні карбіди, які виділяються із перенасиченого вуглецем твердого розчину. Основа матеріалів, отриманих з використанням добавок дрібних карбідів, навіть при мінімальному їх вмісті представляє собою високолегований аустеніт з дисперсними виділеннями вторинних карбідів, які утворились після термічної обробки шляхом виділення із перенасиченого вуглецем твердого розчину.

Для підвищення антифрикційних властивостей, у склад вище описаних сталей, вводили  $MoS_2$  у кількості 2-8%. Дослідження показали, що невелику кількість  $MoS_2$ , містять зразки, спечені при 800°С, проте він повністю відсутній в матеріалах після високотемпературного спікання при 1200°С. В структурі сталей також виявлені складні моно сульфіди на основі хрому, які місять залізо у кількості 15-30%, молібден 5-9% і нікель 2-3%, а також карбід хрому  $Cr_7C_3$ .

Були вивчені механічні, триботехнічні та корозійні властивості матеріалів на основі нержавіючих хромонікелевих сталей. В роботі [51] досліджена зносостійкість композита на основі X23H18 з добавками  $Cr_3C_2$  у кількості 2, 5 і 10 %, а в [52] – спільний вплив  $Cr_3C_2$  (10%) і MoS<sub>2</sub> (2-8%) на цей показник композиту на основі сталі X18H15.

Встановлено, що карбід хрому знижує пластичні і, як правило, властивості міцності нержавіючої сталі марки X23H18, підвищує твердість, поліпшує в ряді випадків (наприклад, при 10 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) триботехнічні характеристики, істотно не знижуючи корозійну стійкість.

Дослідження на зносостійкість показали, що еталонні зразки в не термообробленому стані самі низькі властивості показав зразок без присадок: коефіцієнт тертя – 0,6, ширина канавки – 10 мм., крім того в процесі тертя сильне схоплювання з поверхнею контріла. При введенні в шихту 2-8% MoS<sub>2</sub> триботехнічні характеристики значно покращуються: коефіцієнт тертя – 0,4, ширина канавки зносу – 7,0-8,5 мм., повністю усувається зчеплення зразків з контртілом.

Матеріали на основі X18H15 з добавками  $Cr_3C_2$  і MoS<sub>2</sub> володіють високою зносостійкістю в умовах сухого тертя. Так зразки з 4-6% MoS<sub>2</sub> після термічної обробки, зберігали працездатність при нагрузці 20-22,5 МПа. Така кількість MoS<sub>2</sub> забезпечує найбільш ефективні властивості матеріалу.

Корозійна стійкість зразків без термічної обробки з добавками  $Cr_3C_2$  і  $MoS_2$  в 20% розчині HNO<sub>3</sub> значно нижча ніж у еталонного. Це обумовлено дифузією вуглецю із карбідних включень в матрицю і утворенням вторинних дисперсних карбідів, внаслідок чого зменшується кількість хрому в твердому розчині. Після термічної обробки корозійна стійкість даних матеріалів значно підвищується, порівняно з у еталонним зразком, так як, відбувається зворотній процес розчинення вторинних карбідів і збільшення кількості хрому в твердому розчині. Деяке підвищення корозійної стійкості матеріалів, які містять  $MoS_2$  обумовлено їх більш високою щільністю (7,1-7,2 г/см<sup>3</sup>) у порівнянні з еталонним зразком.

Спіканням у вакуумі при T=1240°C отримували композити на основі нержавіючих сталей X18H15, які містять 10-30%  $Cr_3C_2$  [53]. Збільшення вмісту карбіду хрому від 10 до 20% приводить до підвищення твердості від 120 до 140 HB, при великому вмісті карбідів твердість дещо падає, що обумовлено зниженням мікротвердості матриці при виділені з неї дисперсних вторинних карбідів. Міцність на згин зі збільшенням кількості карбіду хрому монотонно зменшується внаслідок погіршення пластичності матриці. Зносостійкість карбідосталей підвищується зі збільшенням кількості карбіду хрому до 20%, а потім практично не змінюється. При додаванні MoS<sub>2</sub> у кількості 5% зразки мали в 2-3 рази більшу зносостійкість, більш високу твердість, але меншу міцність та корозійну стійкість.

Композити типу нержавіюча сталь аустенітного класу – карбід хрому – дисиліцид молібдену, мають крупнозернисту структуру, що негативно позначається на їх фізико-механічних властивостях і по суті вони не є карбідосталями.

## 1.3.3. Методи отримання та їх вплив на формування структури і властивостей порошкових зносостійких матеріалів

#### Гаряча штамповка та імпульсне гаряче пресування

В роботі [54] досліджували можливість отримання карбідосталі X18H15-15% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-5% MoS<sub>2</sub> методом гарячого штампування. Пресовки попередньо спікали у вакуумі і штампували від температури нагріву 1150°С. Механічні властивості гарячештампованих композитів значно залежать від температури спікання пористих заготовок, що можна пояснити їх більш високою вихідною густиною, а також великим ступенем дифузійної взаємодії між карбідами і матрицею при високотемпературному спіканні. Проте при майже цьому температура спікання не впливає на триботехнічні коефіцієнт характеристики (інтенсивність зношування i тертя) термооброблених карбідосталей, отриманих гарячим штампуванням.

Відомі також роботи [55,56,57,58] присвячені створенню карбідосталей на основі хромистих сталей X17H2-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> та X13M2-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> методами гарячої штамповки (ГШ) та імпульсним гарячим пресуванням(ІГП).

З досліджень витікає, що карбід хрому активно взаємодіє з сталевою основою, завдяки дифузії вуглецю і хрому із карбіду в матрицю, а заліза — із

матриці в карбід і супроводжується утворенням складних гетерофазних структур і збільшенням загальної кількості карбідної фази в матеріалі. Механізм розчинення карбіду хрому в сталевій матриці подібний до механізму розчинення Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> у залізній матриці і його можна уявити в такій послідовності: одностороння дифузія хрому і вуглецю в сталеву матрицю і заліза в карбід, збіднення карбіду Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> за вуглецем і у зв'язку з цим перекристалізація його спочатку в карбід Me<sub>2</sub>C (900°C), потім, при підвищенні температури спікання до 1050°С – в гексагональний карбід Ме<sub>7</sub>С<sub>3</sub>. Збільшення твердої фази в матеріалі приводить до підвищення твердості та зносостійкості. Встановлено, що гарячештампована карбідосталь має анізотропію зерен металу-основи в напрямку, перпендикулярному штампування. Особливістю зусиллю структури гарячештампованої карбідосталі є відсутність перехідної зони в місці контакту карбідного зерна з металом основи. Це в деяких випадках сприяє підвищенню міцності карбідосталі, загалом забезпечує зростання фізико-механічних ЩО властивостей матеріалу. При подальшому підвищенні температури до 1200°С Ме<sub>7</sub>С<sub>3</sub>. При розплавленні зразку при 1300°С з рідкої фази В викристалізовується карбід Ме<sub>2</sub>С.

У роботі [59] проведені дослідження механічних властивостей, зносота корозійної стійкості карбідосталей — хромиста сталь —  $Cr_3C_2$ . Дослідження залежності міцності на згин спечених карбідосталей від вмісту  $Cr_3C_2$  показали, що при його введенні міцність збільшується, порівняно з вихідними сталями (X17H2, X13M2), в усьому температурному інтервалі спікання, досягаючи своїх максимальних значень 1450–1470 МПа при температурах спікання 1200 і 1250°С. Твердість карбідосталі на основі X17H2 з підвищенням вмісту  $Cr_3C_2$  і температури спікання зростає і досягає максимуму (74 HRA) після спікання при 1300°С. Карбідосталі на основі X13M2 з 30 (%, об.)  $Cr_3C_2$  мають найвищу твердість (80 HRA) після спікання при 1250°С, що обумовлено близьким розташуванням складу до мартенситної області, що характеризує структурна діаграма Шефлера. Карбідосталі X17H2–44 (%, об.)  $Cr_3C_2$ , яку отримували ІГП має твердість 80–82 HRA але характеризується невисокою міцністю на згин (400 МПа). Це обумовлено підвищеним вмістом  $Cr_3C_2$  і значною крихкістю матеріалу. Зменшення кількості карбіду хрому в карбідосталях, отриманих ІГП, підвищує міцність на вигин до 1350 МПа при збереженні твердості на рівні 79–80 HRA. Це можливо викликано використанням розпиленого, а не отриманого гідридно-кальцієвим відновленням порошку сталі X17H2.

Найбільший вплив на міцність і твердість карбідосталей на основі сталі X17H2 отриманих ГШ, спричиняє наступне відпалювання при 1150°С. Це можна пояснити посиленням адгезії між частинками металевої і карбідної фаз, а також зняттям напруг і дифузійною взаємодією між карбідами і матрицею.

Порівняння результатів дослідження механічних властивостей карбідосталей, отриманих різними методами дозволяє зробити висновок, що застосування ГШ приводить до підвищення твердості карбідосталей в 1,2 рази порівняно зі спеченими карбідосталями на основі X17H2, що обумовлено інтенсивною термомеханічною дією ГШ і призводить до проявлення ефекту термомеханічної обробки. Міцність на згин карбідосталей, отриманих ІГП знаходиться на нижчому рівні і складає 400 МПа.

Досліджено стійкість карбідосталей проти абразивного зношування по закріпленим частинкам алмазного кругу. Випробування показали, що зносостійкість зразків з порошкових сталей X17H2 і X13M2 незначна, і підвищення навантаження більше 1,2 МПа приводить до катастрофічного зносу зразків з цих сталей. При цьому різко зростає коефіцієнт тертя від 0,15 при навантаженні 0,6 МПа до 0,31 при 1,2 МПа. При чому зносостійкість сталі X13M2 в два рази вище чим у сталі X17H2, так як масове зношення X13M2 W<sub>m</sub>=8,9 мг/км, а сталі X17H2 W<sub>m</sub>=18,3 мг/км.

Введення Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> підвищує стійкість до зношування спечених матеріалів в ~20 разів, порівняно з вихідними сталями. Порівняння масового зносу зразків карбідосталей паказало, що найбільш зносостійким є композити складу X17H2–22,5–30% об.  $Cr_3C_2$ . Масовий знос зменшується при ввденні карбіду хрому від 7,5 до 30% та становить при вмісті 7,5% об.  $Cr_3C_2$  - 2,4 мг/км, а при 30% об.  $Cr_3C_2 - 0,85$  мг/км при навантаженні 0,6 МПа.

При використанні, як основи, сталі X13M2 різниця масового зносу в зразках з 15 і 30 % об.  $Cr_3C_2$  не перевищує 1% і складає відповідно 1,2 і 0,7 мг/км при навантаженні 0,6 МПа. Коефіцієнт тертя карбідосталей на основі X17H2–(7,5–30% об.)  $Cr_3C_2$  знижується при збільшенні навантаження від 0,14-0,25 при навантаженні 0,6МПа до 0,11-0,17 при навантаженні 2,4МПа. Найменш зносостійкою є карбідосталь з 7,5% об.  $Cr_3C_2$ , а найбільш зносостійкими — карбідосталі з високим вмістом карбіду. Карбідосталі на основі X13M2 мають зносостійкість в 1,5–2 рази вищу, порівняно з карбідосталлю X17H2– $Cr_3C_2$ . Це можна пояснити наявністю 2% молібдену, що підвищує дифузійну рухливість хрому і приводить до збільшення його концентрації в приповерхневих шарах і що, як відомо, підвищує зносостійкість.

Результати досліджень абразивної зносостійкості зразків із сталі Х17Н2 і карбідосталей на її основі з 44% об. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> та 44% об. ТіС (отриманих ІГП) показали, що в них спостерігається катастрофічне зношування вже при навантаженні 0,6 МПа. Найбільш зносостійкою, в парі з алмазним кругом, є карбідосталь X17H2-44% об. Сг<sub>3</sub>С<sub>2</sub> при питомому навантаженні 0,6 МПа. зносостійкості карбідосталей Порівняння показує, що інтенсивність зношування карбідосталі з Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в 13,5 разів менше ніж карбідосталі з ТіС. Дослідження масового зносу при навантаженні 0,6 МПа показали, що для карбідосталі X17H2-44% об. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> становить - 2,5 мг/км, а для X17H2-44% об. TiC – 13,6 мг/км. Це може бути пов'язано з вищою концентрацією Cr в металевій складовій карбідосталі з Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, і можливо, за рахунок малої інтенсивності взаємодії ТіС зі сталевою основою та слабкого адгезійного зв'язку між частинками карбіду титану і матрицею.

Дослідження зносостійкості зразків отриманих ГШ, показали, що введення карбіду хрому підвищує зносостійкість в 10 разів, порівняно з вихідною сталлю. Зі збільшенням вмісту  $Cr_3C_2$  від 7,5 до 30% масовий знос карбідосталі проти абразивного зношування зменшується від 6,7 до 1,7 мг/км. Коефіцієнт тертя для сталі X17H2 і карбідосталей з 7,5 і 15 (%, об.)  $Cr_3C_2$  зростає (від 0,12 до 0,19) зі збільшенням навантаження (0,6-2,4 МПа), а для карбідосталей з високим вмістом  $Cr_3C_2$  він зменшується (від 0,23-0,37 до 0,19-0,085).

Зіставлення величини масового зношування сталей Х17Н2, Х13М2 і карбідосталей на їх основі показали, що зносостійкість карбідосталей, отриманих спіканням, ІГП і ГШ в десятки разів перевищує зносостійкість вихідних сталей, і підвищується зі збільшенням кількості карбідної складової. Коефіцієнт тертя карбідосталей, на відміну від сталей, зменшується при збільшенні навантаження при абразивному зношуванні. Зношування по закріпленим абразивним частинкам є дуже жорстким процесом, при якому проходить пряме руйнування поверхневого шару і в цьому випадку зносостійкість та коефіцієнт тертя визначається механічними властивостями матеріалу та його опором від прямого руйнування. Збільшенні карбіду росту зносостійкості, що вмісту приводить до викликано збільшенням долі твердої складової за рахунок гетерофазної взаємодії з основою та подрібненням розміру зерен металевої фази, що в умовах абразивного зношування закріпленими частинкам приводить до підвищення зносостійкості.

Досліджували корозійну стійкість матеріалів в 3%–ному розчині NaCl, 30%–ному розчині NaOH та 20%–ному розчині HNO3 при кімнатній температурі. Результати досліджень показали, що корозійна стійкість спечених зразків карбідосталей X17H2 і X13M2 з 15 (%, об.)  $Cr_3C_2$  в 30%– ному розчині NaOH досягає 1 бал (повністюстійкий). При підвищенні вмісту  $Cr_3C_2$  до 30 (%, об.) вона зменшується до 7–8 балу (пониженостійкий). У 3%– ному розчині NaCl тільки карбідосталі з 22,5 (%, об.)  $Cr_3C_2$  мають 10 бал,

інші склади мають 9–10 бал (слабостійкий). За корозійною стійкістю в 20%ному розчині HNO<sub>3</sub> карбідосталі на основі X17H2 та X13M2 відносяться до класу слабо та понижено стійких, це свідчить, що введення карбідів знижує стійкість матеріалу корозійному корозійну В даному середовищі. Карбідосталь з 30 (%, об.) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> є нестійкою в даному розчині і має 10 бал корозійної стійкості, це можна пояснити, з одного боку, достатньо високою пористістю (до 7%) та інтенсивною взаємодією твердої складової з основою, що приводить до дифузії вуглецю в сталь і утворення мартенситоподібних структур (мікротвердість основи складає 2,1–4,1 ГПа), що знижує корозійну стійкість матеріалу в цілому.

Корозійна стійкість карбідосталей, отриманих ГШ, в 30%–ному розчині NaOH сягає 1 бал (повністю стійкий) до вмісту карбіду хрому 15 (%, об.) включно, але при подальшому підвищенні вмісту  $Cr_3C_2$  корозійна стійкість падає до 7–го балу (понижено стійкий). У 3%–ному розчині NaCl спостерігається протилежна ситуація, відносно невисоку корозійну стійкість, на рівні 8–го балу (слабостійкий), має карбідосталь з 7,5% об.  $Cr_3C_2$ , а карбідосталі з (15–30%, об.)  $Cr_3C_2$  мають 1 бал стійкості проти корозії. В 20%–ному розчині HNO3 сталь X12H2 має 10 бал (нестійкий), а карбідосталь X12H2–15% об.  $Cr_3C_2$  — 9 бал (слабостійкий), інші склади карбідосталей мають 8–й (слабостійкий) бал корозійної стійкості.

До недоліків цих розробок слід віднести використання дорогого і вже дефіцитного  $Cr_3C_2$ , недостатню стійкість до корозії матеріалів на основі заліза, а також застосування готових хромистих сталей для підвищення корозійної стійкості останніх.

У роботах [60,61,62] карбідосталь з наповненням карбідами хрому отримували, використовуючи як вихідні матеріали порошки заліза та X30. Для отримання карбідосталі ~30% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, була підготовлена суміш порошків X30 та графіту. Методом гарячого пресування тиском 200 МПа при температурі 1200-1250°C і витримці 10-20 хв. одержано зразки карбідосталі, твердість яких складала 44-48 HRC. Дослідження структури показали, що

вона складається переважно з ділянок карбідної евтектики та аустеніту, який утворився навколо або на місці розчинених в основі включень графіту. Після додаткового відпалу кількість та розміри карбідів збільшились, у карбідній евтектиці відбувається їх коагуляція. У ділянках аустеніту, збагачених вуглецем, утворюються вторинні дисперсні карбіди, що виділяються з перенасиченого твердого розчину. Також в структурі спостерігається мартенсит. Особливістю мікроструктури після термічної обробки є дисперсні вторинні карбіди, які рівномірно розподілені у металевій матриці, які підвищують мікротвердість матричної фази.

Були досліджені триботехнічні властивості отриманих карбідосталей. Випробування на зносостійкість здійснювали за експресним методом, за схемою вал-вкладиш без мастила. Зразок матеріалу – хромової карбідосталі, одержаної гарячим пресуванням при температурі 1200°С і витримці 20хв, зусиллям P=50H притискався до контртіла зі сталі 65Г. Тертя здійснювали при швидкостях: 5, 10, 15 м/с, шлях тертя 2 та 25 км. Отримані результати порівнювались з контрольним зразком, яким був твердий сплав ВК8. Результати випробувань показали, що отримана карбідосталь має дещо вищі триботехнічні характеристики, так як втрата маси хромових карбідосталей після зносу складає 0,875\*10-3 г/км, а твердого сплаву ВК8 0,575\*10-3 г/км.

Із зростанням швидкості обертання коефіцієнт тертя зменшується. Коефіцієнт тертя обох досліджуваних матеріалів однаковий. В одержаній карбідосталі роль твердого мастила може виконувати графіт, що залишився в структурі після синтезу та потрапив в зону тертя в процесі зношування.

Найбільш оптимальним режимом одержаної карбідосталі є гаряче пресування при температурі 1200°С з витримкою 15-20 хв., проте вказана температура та витримка не забезпечують отримання рівноважного стану матеріалу. Тому після цього необхідний дифузійний відпал, та кінцева зміцнююча термомобробка.

Недоліком даних матеріалів є складність їх отримання так, як окрім методу гарячого пресування, для підвищення фізико-механічних та

триботехнічних властивостей карбідосталей, необхідно проводити дифузійний відпал з подальшою термічною обробкою.

#### <u>Спікання</u>

Основним принципом забезпечення високої зносостійкості матеріалу є створення його гетерогенної структури. Одним із способів створення такої структури в спечених матеріалах є процес спікання, що не супроводжується повною гомогенізацією матеріалу. Так, у хромистих сталях за рахунок цього можливе утворення великих хромистих включень, твердість яких значно вище твердості основи матеріалу.

Гетерогенна структура таких матеріалів складається з твердих зерен, розподілених рівномірно в металевій матриці. При роботі пари тертя діюче навантаження розподіляється по твердих включеннях, а в пружнопластичній матриці відбувається релаксація напружень. Швидкість можливої пластичної деформації матеріалу матриці різко знижується через гальмування дислокацій, що рухаються, твердими включеннями. Це призводить до зниження інтенсивності схоплювання при утворенні контакту матриця-матриця, а сам процес макросхоплювання металевих поверхонь переривається, якщо утворюються контакти матриця-тверде включення або тверде включення-тверде включення [31, 63-66].

Спікання — є однією із основних операцій технологічного процесу отримання порошкових композиційних виробів. Під час спікання в матеріалі утворюється деяка кількість рідкої фази, завдяки якій він суттєво ущільнюється. Факторами, що впливають на проходження процесу спікання в рідкій фазі є ступінь змочування твердої фази, розчинність твердої фази в рідкій та контактна взаємодія на границі фаз [67, 63]. При спіканні легуючі елементи стальної зв'язки можуть дифундувати в карбід, що знижує її легованість і погіршує властивості матеріалу в цілому [68].

Залізохромвуглецеві матеріали і вироби із них успішно отримують також за технологією порошкової металургії і твердофазним або рідкофазним спіканням порошкових композицій. Змінюючи співвідношення компонентів

у вихідній порошковій суміші і температурно - часові параметри спікання цілеспрямовано керують структуроутворенням, гетерогенністю і властивостями матеріалів.

Матеріали типу Fe-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> отримували методом Для спікання. визначення необхідного інтервалу температур спікання досліджували залежність лінійної усадки зразків сплавів, що містять 40, 50 і 60 (%, мас.) заліза, від температури в інтервалі 20-1200°С при швидкості нагріву 0,33 град/с [69, 58]. Помітна усадка зразків вивчених складів починається при температурі 1150 °С, що пояснюється появою перших порцій рідкої фази, що утворюється в результаті плавлення метастабільною евтектики невідомого складу. На підставі результатів досліджень визначено інтервали необхідних температур спікання матеріалів карбід хрому-залізо. Для визначення оптимальних умов їх отримання досліджували вплив температури в інтервалі 1150-1250°С і тривалості ізотермічної витримки (15-60 хв.) на об'ємну усадку, щільність і твердість сплавів карбід хрому-залізо з різним вмістом металевої складової. Як показали результати досліджень, об'ємна усадка і щільність зразків сплавів з підвищенням температури спікання від 1150 до 1250 ° С зростають: для сплавів з 40 (%, мас.) Fe усадка - від 32,5 до 43%, щільність - від 5,75 до 7,25 г/см<sup>3</sup>, а для сплавів з 85 (%, мас.) Fe - усадка від 35,5 до 44% і щільність - від 6,5 до 7,75 г/см<sup>3</sup>. На відміну від усадки і щільності твердість сплавів із збільшенням масової частки заліза знижується від 87,0 HRA при 40% Ре до 73 HRA при 85% Fe. Такий хід залежностей пояснюється підвищенням вмісту металевої фази в сплаві. Зіставлення залежностей об'ємної усадки, щільності і твердості сплавів від температури спікання і тривалості ізотермічної витримки протягом 15, 30, 40 і 60 хв дозволило визначити оптимальні технологічні параметри процесу отримання сплавів карбід хрому-залізо (КХЖ). Як видно показали результати досліджень з підвищенням масової частки заліза від 40 до 85% (мас.) температура спікання сплавів при ізотермічної витримці 30-45 хв. знижується з 1250 до 1190°С.

Структура і фазовий склад сплавів, спечених при оптимальних режимах, змінюється від двофазної при 40-50% (мас.) Ге до трифазної при 70% (мас.) Ге. Основними фазовими складовими є складний карбід (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і вуглецевий ферохром. Карбідна фаза за своїм складом приблизно відповідає складному карбіду (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, а металева - сплаву на основі заліза, який містить 11,2% (мас.) Cr. Точний вміст вуглецю визначити важко. Відхилення суми вмісту елементів від 100% в карбідній фазі становить ~7,8%, що можна пояснити труднощами у визначенні вуглецю. У карбідної складової, крім (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, можлива присутність залишків Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, що не про взаємодіяли з залізом в ході спікання при даній ізотермічній витримці.

Підвищення вмісту заліза від 50 до 85% (мас.) приводить до зростання межі міцності на згин від 600 до 1900 МПа, ударної в'язкості - від 10 до 110кДж/м<sup>2</sup>, а також зниження твердості сплавів КХЖ від 85,5 до 73,8 HRA.

Зміна фізико-механічних властивостей пов'язана з перебудовою структури і фазового складу матеріалів, в результаті якої в сплавах, збагачених залізом, зерна хромозалізного карбіду повністю ізольовані один від одного прошарками металевої зв'язки, що утворює зв'язаний каркас. Сплав КХЖ70, поряд з високою твердістю (80 HRA) і ударною в'язкістю (40 кДж/м<sup>2</sup>), володіє прийнятною межею міцності на згин (~1200 МПа). Це в ряді випадків дозволяє розглядати його як рівноцінний і дешевий замінник карбідохромових сплавів з нікелевою зв'язкою КХН і КХНФ. Стійкість сплавів карбід хрому-залізо при терті по абразивному прошарку з електрокорунду зі швидкістю 292 м/с і навантаженням 1 МПа з підвищенням вмісту заліза від 50 до 85% (мас.) зростає від 0,253 до 0,480 км / мм. Це вдвічі вище, ніж стійкість до абразивного зношування карбідохромового сплаву КХНФ 15, і тільки в 1,2 рази поступається твердому сплаву ВК20.

Порівняльні випробування стійкості до корозії в морській атмосфері і морській воді показали, що сплави КХЖ через недостатнє легування залізної зв'язки хромом (~10% (мас.)) мають більш низьку стійкість, ніж сплави КХН і КХНФ. Із збільшенням кількості залізної зв'язки від 50 до 80% (мас.) сплави

КХЖ кородують зі швидкістю 0,024-0,096 мм / рік, що приблизно в 20-50 разів швидше корозії твердих сплавів КХН і КХНФ 15 зі зв'язкою з ніхрому (14-15% Cr).

Одним із перспективних порошкових матеріалів для роботи в умовах тертя, абразивного зносу і високих температур є карбідохромові сплави зі зв'язкою на залізній основі [70, 71]. Перші такі матеріали містили 20% зв'язки і представляли собою відбілений чавун з 3,8% вуглецю, відрізнялися твердістю (88 HRA), проте мали вкрай низькі міцнісні високою характеристики ( $\sigma_{3r}$  =190 МПа). Низький рівень механічних властивостей цих матеріалів обумовлений активною взаємодією чавунної складової з карбідом хрому, в результаті якого у складі цементуючої фази утворюється значна кількість складних залізохромових карбідів та зменшується концентрація металевої складової. У зв'язку з високою крихкістю і низькими міцнісними знайшли широкого застосування властивостями ці матеріали не У промисловості.

Значне підвищення міцності матеріалів системи карбід хрому-вуглецьзалізо було досягнуто при використанні як цементуючої зв'язки порошку заліза замість чавуну [72]. Спікання зразків, спресованих з порошкової суміші, супроводжується інтенсивною усадкою в температурному інтервалі 1150-1130°С викликано появою рідкої фази, що утвориться в результаті плавлення евтектики Fe-Cr-C. Досліджуючи вплив кількості залізної зв'язки в сплаві на його механічні характеристики, встановили, що із зростанням вмісту заліза від 40 до 70% знижується твердість, підвищуються міцність і в'язкість матеріалу. Це пояснюється збільшенням ударна кількості пластичної металічної складової, яка представляє собою вуглецевий ферохром. Якщо вихідна суміш містить до 60% заліза, металева фаза має вигляд окремих розгалужених включень, а в сплаві з 70% Fe вона представляє собою основне поле, в якому розташовуються розгалужені колонії залізохромового карбіду. Така перебудова структури визиває різке підвищення міцності при згині і ударній в'язкості в 1,6 рази. Так, з підвищенням вмісту заліза від 60 до 70% ударна в'язкість зростає у 3,5, а межа міцності при згині – в 1,6 рази. Мікротвердість карбідної фази становить 13500-14000 МПа, а вуглецевого ферохрому – 6150-6200 МПа [72].

Для отримання зносостійкого залізохромистого сплаву в якості хромовмісної добавки замість карбіду хрому використовували порошок промислового вуглецевого пічного ферохрому [73]. Механізм розчинення вуглецевого ферохрому в залізі аналогічний механізму розчинення карбіду хрому  $Cr_3C_2$ . Однак ферохром починає розчинятися при більш низьких температурах (1000°C) і процес йде швидше, ніж у  $Cr_3C_2$  в інтервалі температур 1000-1100°C.

Підсумовуючи матеріал можна зробити наступні узагальнення і рекомендації. Розробку зносостійких залізохромвуглецевих матеріалів доцільно здійснювати на базі хромистих сталей (Cr >12 %) забезпечуючи утворення зміцнюючи фаз типу Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Для отримання високих фізико-механічних, триботехнічних і експлуатаційних властивостей, перспективно використовувати сплави евтектичного, або наближеного до нього складів. Як джерело хрому і залізохромових карбідів техніко - економічно доцільним є застосування високовуглецевого ферохрому типу  $\Phi$ X800 промислового виробництва.

#### Іскро-плазмове спікання

Сучасна промисловість має потребу в конструкційних матеріалах з високими показниками твердості і зносостійкості, які могли б замінити дорогі матеріали на основі вольфраму. Цього можна досягнути шляхом створення композитів з гетерогенною структурою та пластичною матрицею з твердими включеннями. До таких металоматричних композиційних матеріалів відносяться в тому числі і карбідосталі, які отримують методом порошкової металургії [74-76, 67]. У роботах [77-79] показано можливість отримання – шляхом змінення дисперсності і фазового складу вихідних порошків за допомогою високовольтної електророзрядної обробки у

вуглеводній рідині і подальшого іскро-плазмового спікання – карбідосталей системи Fe-Ti-C-B і Fe-Ti-C.

При цьому відомо, що в порошкових матеріалах фізико-механічні і функціональні властивості в значній мірі залежать від їх пористості і зернистості структури [80], а також що саме метод ІПС забезпечує прискорену консолідацію порошкових матеріалів і в порівнянні з методом спікання обмежує ріст зерен [81].

В роботі [81] показано, що високі швидкості нагріву при ІПС консолідації порошкових матеріалів зменшують поверхневу дифузію, що покращує спікаємість порошкових матеріалів і інтенсифікує процес ущільнення за рахунок зерномежевої дифузії. Відомо [82], що серед металоматричних композиційних матеріалів, що застосовуються в промисловості, найбільший відсоток займають композити на основі заліза. Тому, зв'язок швидкості нагріву при ІПС спіканні з кінетикою ущільнення і структурою порошку чистого заліза, дозволить прогнозувати структурні зміни при консолідації композиційних матеріалів на його основі.

В роботі [83] було досліджено закономірності впливу швидкості нагріву при іскро-плазмовому спіканні на структуру і властивості дисперснозміцнених матеріалів системи Fe-Ti-C(B). ПΩС проводили на експериментальному комплексі «Гуфест-10», температура ізотермічної витримки становила 1100°С, час витримки т=180 с, швидкість нагрівання змінювали – за рахунок збільшення з 14 до 30А/с сили наростання амплітуди сили струму – в діапазоні від 10 до 20°С/с. В якості шихти для спікання вибрані суміші (в %, мас.) 75Fe-25Ti і 75Fe-20Ti-5B<sub>4</sub>C після ВЕР - обробки з питомою енергією 6,25 МД/кг [78,79]. Дія високовольтних імпульсних електричних розрядів у рідині дозволяє впливати на зміну геометричних розмірів і на структуру матеріалу [84, 85].

Робота [86] показує, що ВЕР-обробка суспензії композиційних порошків Fe-Ti-C в керосині, приводить до значної зміни розміру частинок суміші, а також до зміни форми на більш округлу.

Встановлено, що в процесі ІПС зі швидкістю нагрівання 10°С/с середній розмір зерна матриці в системі Fe-Ti-C збільшується від 0,5 до 3,5 мкм, а в системі Fe-Ti-C-B від 0,5 до 2,5 мкм, що пов'язано з присутністю в шихті вихідних металів, які уповільнюють ріст зерна карбідів і боридів. Збільшення швидкості нагрівання до 20°С/с приводить до зменшення розміру зерна матриці в системі Fe-Ti-C до 2,3 мкм, а в системі Fe-Ti-C-B до 1,5 мкм.

Також, авторами роботи було досліджено, що збільшення швидкості нагрівання приводить до уповільнення дифузійних процесі під час ІПС, а також до появи неоднорідності розподілення зміцнюючи фаз по об'єму зразків, що в свою чергу впливає на механічні властивості матеріалу. Збільшення швидкості нагрівання для системи Fe-Ti-C приводить до різкого зменшення твердості (від 30 до 50 HRC), але підвищення зносостійкості зразків, втрата маси при контакті з алмазним кругом складає лише 1%. Для матеріалів системи Fe-Ti-C-B навпаки, збільшення швидкості нагріву привело до збільшення твердості матеріалу (від 48 до 70 HRC) та зносостійкості. Також було досліджено, що зі збільшенням часу витримки від 0 с до 180 с (з кроком 60 с) зростає вміст боридної фази вихідних металів у складі зразка, а також твердість і зносостійкість.

#### 1.4. Висновки та постановка завдань роботи

На разі накопичено великий науковий матеріал по створенню і властивостям зносостійких композиційних матеріалів різноманітного хімічного складу, розробці методів їх одержання, а також досвід промислового виробництва і застосування карбідосталей. Цей досвід однозначно підтверджує їх перспективність і дає підстави для постановки нових наукових і прикладних досліджень з метою розробки та вивчення властивостей порошкових карбідосталей і створенню сучасних прогресивних методів виготовлення деталей з них.

1. Карбідосталі за участю високовуглецевого ферохрому є малодослідженими, разом з тим за рівнем фізико-механічних та

експлуатаційних властивостей вони є перспективними матеріалами для виготовлення конструкційних деталей з підвищеною зносостійкістю, що працюють в корозійноактивних середовищах. Матеріали типу залізо – ферохром з економічної, технологічної точок зору та за рівнем фізикомеханічних властивостей є найбільш придатними для створення зносокорозійностійких матеріалів.

2. Літературні дані вказують, що для отримання карбідосталей найбільш перспективним і широковживаним є метод рідкофазного спікання який забезпечує одержання їх в практично безпористому стані з високими фізико-механічними та функціональними властивостями. До недоліків класичних карбідосталей відносяться складність отримання методом гарячого пресування, так як необхідно проводити додатковий дифузійний відпал з подальшою термічною обробкою, для підвищення їх властивостей; схильність до росту зерна твердої складової;недостатня корозійна стійкість; використання дорогого та дефіцитного  $Cr_3C_2$  та готових порошків хромистих карбідосталей для підвищення карбідосталей.

Для розв'язання вказаної проблеми були поставлені та вирішувалися наступні задачі дослідження:

1. За результатами критичного аналізу літературних джерел, з урахуванням сучасної будови діаграми стану Fe–Cr–C, даних про взаємодію складних хромозалізних карбідів з залізом і його сплавами обґрунтувати вибір перспективних складів хромистих карбідосталей.

2. Побудувати політермічний переріз діаграми стану Fe-Cr-C через Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Fe (Fe - ФХ800).

3.Встановити на підставі результатів мікроструктурного, рентгенофазового, мікродюрометричного і мікрорентгеноспектрального аналізів механізм фазових перетворень при спіканні і формуванні структури композиційних матеріалів Fe–ФХ800 отриманих методом рідкофазного спікання. 4. Дослідити вплив легуючих елементів та сполук на температуру спікання, фазовий склад, структуру і властивості карбідосталей. Визначити перспективні склади і режими отримання карбідосталей. Дослідити основні фізико-механічні, триботехнічні і корозійні властивості отриманих матеріалів.

5. Встановити оптимальний склад і умови одержання карбідосталей.

6 Провести дослідно-виробничу апробацію зразків виробів і надати рекомендації з ефективних галузей застосування хромистих карбідосталей.

#### **РОЗДІЛ 2**

# ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКИ І ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Для отримання композиційних матеріалів були використані порошки високо вуглецевого ферохрому, заліза ПЖР 3.260.28, бориду нікелю, бориду титану, нержавіючих сталей Х17Н2, Х13М2 виробництва НПО «Тулачермет» [87, 88]. Порошок високовуглецевого 8,6 С (%, мас.) ферохрому отримували методом механічного подрібнення кускового феросплаву. Хімічний склад порошків представлений у таблиці 2.1.

N⁰	Найменування матеріалу	Хімічний склад, % мас.				
		Me	С <sub>заг.</sub>	В	0	S
1.	ФХ800	66,2	8,6	-	0,6	0,06
2.	Порошок Fe	99	0,02	-	0,4	0,015
3.	Сталь Х17Н2	16–18 Cr	0,12	-	0,35	<0,025
	ГОСТ 14086–88					
4.	Сталь X13M2 ГОСТ 13084–88	12–14 Cr	0,08	-	0,35	<0,025
5.	Порошок Ni <sub>3</sub> B	93,6	0,1	6,2	0,1	
	ТУ 6-03-500-82					
6.	Порошок ТіВ2	67,8 Ti	0,97	30,6	0,4	<0,035
	ТУ 6-09-03-7-78					

Таблиця 2.1.- Характеристика вихідних порошків

## 2.2. Технологічний процес отримання сплавів

Сплави для дослідження отримували методом спікання, основні операції технологічного процесу виготовлення сплавів наведені на рис. 2.1. Для виробництва сплавів відсіювали фракції порошків через сито (– 016+0056) із розміром частинок в проміжку від 60 до 160 мкм.

Кусковий високовуглецевий ферохром, в стані поставки, для отримання порошку піддавали попередньому дробеструйному очищенню,

механічному дробленню в щоковій дробарці, а потім сухому розмелу в кульовому млині при співвідношенні розмельних тіл ÷ порошок 3:1 на протязі 8 годин до крупності частинок менше 200 мкм. Розмелюваннязмішування сумішей порошків у кульовому млині з твердосплавною футеровкою проводилося при наступних умовах: об'єм завантаження порошком та кульками складав 0,35–0,45 від об'єму барабану (барабан діаметром 0,15 м, об'ємом 2 л.). Швидкість обертання — n=0,75N<sub>кр</sub>, діаметр твердосплавних кульок — 4–12 мм та співвідношення маси суміші до маси кульок 1:5 згідно до рекомендацій робіт [89, 90]. Після вивантаження шихта підсушувалась у сушильній вакуумній шафі при температурі 50–60 °С, а потім протиралась через сітку № 56Н по ГОСТ 6613–86.

Дисперсність частинок розмеленої суміші контролювали методами ситового аналізу та на лазерному аналізаторі. Критерієм оцінки степені розмелювання суміші була наявність в ній переважної кількості частинок із середнім розміром до 10 мкм.

Дозування порошків проводилось на лабораторних терезах. Після пресування зразки заміряли мікрометром та зважували на аналітичних вагах.

Пресування заготовок проводили на гідравлічному пресі при кімнатній температурі в заготовки-брикети при тиску пресування 800 МПа на гідравлічному пресі марки П–60. Пресовки контролювали на наявність радіальних тріщин, розшарування, осипаних кромок. Щільність пресовок становила 70–73% від теоретичної.

Для запобігання окиснення, спікання пресовок проводили у вакуумі, який знаходиться на рівні 0,13 МПа, в інтервалі температур 1100–1250°С при ізотермічній витримці 30 хвилин. Зразки охолоджували в камері печі до 24°С і потім діставали з камери для подальшої обробки та вимірювань. Спечені при різних температурах зразки у разі необхідності зачищалися на абразивному крузі, а при необхідності оброблялись на токарногвинторізному станку, для подальших випробувань. Зразки для дослідження отримували за технологічною схемою, яка показана на рис.2.1.

Порошок ФХ800	Порошок Fe				
Дозування шихти					
Мокрий розмел (у спирті)					
Сушіння					
¥					
Просіювання					
<b>↓</b>					
Пресування					
•					
Спікання					
Технічний контроль					

Рисунок 2.1 – Технологічна схема одержання порошкового матеріалу Fe ФХ800 типу карбідосталь

Якість спечених зразків оцінювали шляхом визначення об'ємної усадки, пористості, густини, контролем мікроструктури, вимірювання твердості, границі міцності на згин, а також візуальним оглядом на наявність мікротріщин та розшарування.

2.3. Методика дослідження структури, фазового та хімічного складу сплавів

### 2.3.1. Мікроструктурний аналіз

Для металографічних досліджень зразки виготовляли на алмазних еластичних дисках типу АЕД шляхом шліфування на трьох дисках зі зменшуваною зернистістю алмазного шару. Кінцеве полірування здійснювали алмазною пастою АСМ 1/0 ПВМ, нанесеною на фетровий диск. Травлення шліфів для виявлення мікроструктури і визначення величини зерна карбідної фази здійснювали протравлювачем Крона (1частина HF:3 частини HNO<sub>3</sub>i H<sub>2</sub>O).

Дослідження мікроструктури проводили методами оптичної, растрової та електронної мікроскопії. Аналіз мікроструктури сплавів проведено за стандартною методикою металографічного дослідження твердих сплавів [91]. Дослідження мікроструктури включало: визначення видимої пористості, визначення наявності вільного вуглецю, оцінювання розмірів зерен карбідної і металевої фаз. Спостереження проводили на оптичному мікроскопі XJL–17 АТ при збільшенні від 100 і вище.

#### 2.3.2 Скануюча електронна мікроскопія

Мікроструктурний і мікрорентгеноспектральний аналіз проводили на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕМ–106И. Електронний мікроскоп оснащений системою енерго-дисперсійного рентгенівського мікроаналізу для проведення експрес аналізу хімічного складу поверхні твердого тіла в мікрооб'ємах на мікронному рівні методом реєстрації енергії і інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання, що генерується при бомбардуванні зразка сфокусованим електронним пучком.

Зйомка зображень структур і відповідних мікрорентгенівських спектрів отримана при прискорюючій напрузі 30 кВ. Реєстрація піків важких елементів зроблена за допомогою системи енерго-дисперсійного аналізу (EDS), блок детектора якої і попередній підсилювач охолоджені до температури -130°C – 160°C.

Калібрування інтенсивності зареєстрованих піків отримане за допомогою еталонної лінійки для кількісного рентгеноспектрального аналізу.

Обробка інтегрального мікрорентгенівського спектру для отримання атомного вмісту елементів в зразках зроблена за допомогою фірмового програмного забезпечення приладу РЕМ – 106И. У основі роботи пакету лежить ZAF-метод внесення поправок в реальну інтенсивність зареєстрованого піку, згідно з яким враховується поправка на атомний номер, поправка на сенсибілізовану флуоресценцію, поправка на поглинання.

#### 2.3.3. Кількісний аналіз структури отриманих зразків

Кількісний аналіз структури отриманих зразків проводили за програмою AMIC [92], яка працює за алгоритмом автоматичного розділення структурних складових за оцінкою відхилення аналізованого спектра кольору від еталонного (опорного) значення. Всі точки зображення розглядаються як вектори в колірному просторі. Але для зниження вимог до обчислювальної потужності комп'ютера при одночасному підвищенні точності обробки в програмі застосовують кінцеву безліч опорних значень, що задаються користувачем безпосередньо на зображенні, для розпізнавання кожного структурного елементу.

Таким чином, алгоритм автоматичної обробки зводиться до прийняття рішень про приналежність всіх точок зображення до тієї або іншої структурної складової по мінімуму відхилення цих крапок від набору опорних кольорів. Це дозволяє з високою точністю виділити всі структурні елементи досліджуваного зразка, компенсувати нерівномірність яскравості і варіації кольору і ігнорувати при аналізі неробочі ділянки зображення. Задавши декілька опорних точок для кожного структурного елементу, користувач має можливість в режимі попередньої обробки візуально оцінити якість розділення зображення на структурні складові і при необхідності ввести корективи, залишивши "вдалі", видаливши "невдалі" і додавши додаткові опорні точки. І лише добившись необхідної якості розділення зображення на структурні складові, користувач переходить до основного режиму обробки зображення, тобто до визначення характеристик структури досліджуваного зразка, в основу розрахунку яких покладені стандартні методи кількісної металографії [93].

Для визначення цих характеристик АМІС використовує особливості цифрової фотографії. Формуються вибірки крапок уподовж прямих, розташованих під різними кутами до координатних осей екрану (передбачена можливість самостійно задавати ці кути); потім крапки, що належать до однієї структурної складової, зливаються в хорди, і масив хорд, що утворився при обробці, дозволяє далі підрахувати об'ємні долі структурних складових, кількість частинок кожної з них, відновити їх складну форму, у тому числі і неопуклу, розрахувати периметри частинок, діаметри Фере, оцінити зв'язність структури тощо. Скорочення часу аналізу досягається тим, що порівняння кольору крапки з усім масивом опорних значень виконується тільки для першої сукупності вибірок, узятих, скажімо, уподовж прямих, паралельних горизонтальній осі екранної системи координат. Далі початковий колір точки підмінюється умовним кольором заливки даної структурної складової, за даним користувачем.



 WD=15.9mm
 20.00kV
 x500
 100µm

а

б

Рисунок 2.2.– Типовий вигляд зображення мікроструктури для програми AMIC (*a*-початкове зображення мікроструктури карбідосталі Fe – 35% ФХ800; *б*– зображення після автоматичного розділення на дві структурні складові (чорним кольором зафарбована карбідна складова, білим – металева)



Рисунок 2.3 - Форма звіту програми АМІС по кількісному аналізу мікроструктури карбідосталі Fe – 35% ФХ800 (*а, б*– основні характеристики і гістограми розподілу лінійних розмірів фаз)

Цей же колір стає опорним і замінює згаданий масив опорних значень кольорів, так що обробка крапок уздовж останніх напрямків виконується щодо одного опорного кольору. Розрахунок об'ємної долі, середньої хорди і генерація Ha 2.3.) рахунку виконуються автоматично. (рис. продемонстрована робота програми на прикладі кількісного аналізу мікроструктури карбідосталі Fe-65ФХ80 (%, мас.) отриманої спіканням при 1250°С. Мікроструктура має дві основні структурні складові: металеву (світла) та карбідну (темна) фази. На рис. 2.2, а представлено зображення, отримане при зйомці поверхні мікрошліфа зразка на електронному мікроскопі РЭМ 106И. Після вибору оператором необхідного набору опорних кольорів для коректного автоматичного розділення зображення на дві структурні складові – карбідну і матричну фази (рис. 2.2, б) — був автоматичний розрахунок об'ємного вмісту, максимального, заданий мінімального і середнього значень хорди елементів структури з побудовою гістограм розподілу по розмірах.

Порівняння обробки зображення за допомогою програми AMIC з обробкою за допомогою сертифікованої комп'ютерної програми "Промислова система обробки і аналізу SIAMS–600" (http://siams.com) показала, що дані в межах погрішності вимірювання збігаються, тобто програма AMIC забезпечує достатню точність.

#### Локальний рентгеноспектральний аналіз

Дослідження проведене на рентгенівському мікрозонді MS-46 фірми САМЕСА (Франція). Прибор обладнаний чотирма рентгенівськими спектрометрами, два з яких мають кристали-аналізатори *LiF*i кварц (1011) та розраховані на регістрацію жорсткого випромінювання (1÷3 Å), два інших мають кристали-аналізатори РЕТ, КАР и псевдокристал стеарату свинцю для регістрації м'якого випромінювання (2÷70 Å). Такий варіант дозволяє проводити аналіз всіх елементів періодичної системи від 5В до 92*U*.

Кількісний аналіз складу досліджуваних фаз та розподіл елементів проводився по точках при режимі зонду 20кв, 12нА та діаметрі зонду 1 мкм. Розрахунок концентрацій здійснювали за допомогою програми ZOND [94,

95], яка враховує вище приведені поправки на поглинання, флуоресценцію та атомний номер. Програма розрахунків концентрації була перевірена на зразках еталонних хімічних сполук відомого складу.

Сумарна похибка визначення концентрації елементів, що аналізуються, не перевищувала 0,2 мас.%.

#### Рентгенівський фазовий аналіз

Фазовий склад досліджуваних зразків сплавів встановлювали за стандартними методиками [96, 97] за допомогою дифрактометру "Дрон–3" в Со–k<sub>α</sub> - випромінюванні. Реєстрацію проводили при напрузі 35 кВ і анодному струмі 35 мА.

Монохроматором правив монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучкові. Для визначення фазового складу зразків знімали дифрактограми в інтервалі кутів 20=10°–140°. Визначення періодів гратки здійснювали по дифракційним лініям, знятих в режимі крокового сканування ( $\Delta 20=0,05^\circ$ , t<sub>сканування</sub>=20с). Період гратки досліджуваної фази уточнювали за допомогою методу найменших квадратів.

## Мас-спектрометричний аналіз

Проводили аналіз зразків ферохрому ФХ800 на основні елементи та домішки з використанням мас-спектрометра тліючого розряду VG 9000 (Thermo Scientific). Концентрацію елементів С<sub>х</sub> знаходили із формули:

$$C_x = KOY_x^*(I_x/ab_x/I_m)$$
(2.1)

де: КОЧ - коефіцієнт відносної чутливості елемента х;

 $I_x$  - іонний струм вимірюваного ізотопу елемента х;

 $ab_x$  - його поширеність.

$$\mathbf{I}_{\mathrm{m}} = \sum \left( \mathbf{I}_{\mathrm{n}} / \mathrm{ab} \right)^* \mathrm{KOY}_{\mathrm{n}} \tag{2.2}$$

струм, який умовно називається струмом матриці. Слабка залежність КОЧ від складу зразків, дозволяє використовувати для калібрування інтенсивності стандартні зразки високолегованих сталей, що відрізняються за складом від аналізованого матеріалу. Облік впливу молекулярних іонів проводили методом математичного моделювання мас - спектра за допомогою програми CLUSTER за методикою, описаною в роботі [98].

У зв'язку з присутністю в розрядному газі - аргоні домішок вуглецевих газів (СО2, СН4) визначення вуглецю було виконано незалежним хімічним методом - шляхом спалювання зразка в струмі кисню з кулонометричним визначенням виділяємого вуглекислого газу. У зразку ФХ800, що містить велику кількість вуглецю був виконаний перерахунок концентрацій елементів з урахуванням даних хімічного аналізу.

#### 2.4. Оптична профілометрія

2D і 3D профілі поверхні, товщина, кількісні та якісні характеристики поверхні зразків визначались за допомогою безконтактного інтерференційного 3D профілографу «Мікрон - альфа» фірми «Мікрон-система». Прилад дозволяє:

- 1. будувати 2D та 3D профілі поверхні;
- 2. кількісно оцінювати характеристики поверхні;
- 3. спостерігати інтерференційні картини;
- 4. проводити металографічні дослідження.

«Мікрон - альфа» дозволяє в реальному масштабі часу відновлювати мікротопографію поверхні із роздільною здатністю 5 нм шляхом обробки послідовності інтерференційних даних (картин), які реєструються цифровою камерою під час комп'ютерного керування переміщенням опорного дзеркала. При цьому максимальна вимірювальна висота рельєфу вздовж вісі Z становить 40мкм [99].

З метою оцінки якості одержаних відтисків, проводили вимірювання наступних параметрів поверхні:

Параметри амплітуди профілю:

• Максимальна висота піку R<sub>p</sub> – цей параметр визначався як найбільша висота піку профілю на базовій довжині, тобто як максимальна висота профілю відносно середньої лінії.

• Максимальна глибина долини профілю R<sub>v</sub> – даний параметр представляє собою найбільшу глибину долини профілю на базовій довжині, тобто відносно середньої лінії.



Рисунок 2.4.– Максимальна висота піку профілю (на профілі шорсткості)



Рисунок 2.5.– Максимальна глибина піку профілю (на профілі шорсткості)

 Максимальна висота профілю R<sub>z</sub> – це сума максимальної висоти піка профілю R<sub>p</sub> і максимальної глибини долини профілю Rv на базовій довжині.
Загальна висота поверхні R<sub>t</sub> – це сума максимальної висоти піка профілю R<sub>p</sub> і максимальної глибини долини профілю R<sub>v</sub> на довжині оцінки. Цей параметр не схильний до ефекту усереднення.



Рисунок 2.6. – Висота елементів профілю (на профілі шорсткості)

Середні значення параметрів профілю

Середнє арифметичне відхилення профілю R<sub>a</sub> – представляє собою середнє арифметичне абсолютних значень ординат z(x) на базовій довжині 1 – середня шорсткість. Внаслідок цього окремі нехарактерні піки та долини не мають суттєвого впливу на значення даного параметру.



Рисунок 2.7. – Відхилення R<sub>а</sub>

 Середнє квадратичне відхилення профілю R<sub>q</sub> – визначаються як середнє квадратичне значення ординат z(x) на базовій довжині. Даний параметр використовується в оптиці, оскільки тісно пов'язаний з оптичною якістю поверхні.  Ексцес профілю R<sub>ku</sub> – цей параметр характеризує розмах розподілення висот. Поверхня із гаусівським розподіленням висот має значення ексцесу = 3. Поверхня, насичена гострими виступами, матиме високе значення R<sub>ku</sub>, а горбиста поверхня – навпаки.



Рисунок 2.8. – Профілі із позитивним (зверху), нульовим (по середині) та від'ємним (знизу) значеннями параметру R<sub>ku</sub>.

### 2.5. Методи підготовки зразків

Спечені при різних температурах зразки піддавали шліфуванню абразивним кругом E50CM1K5 250x25x75. На шліфованих зразках знімали фаски не більш 0,2 мм під кутом 45. Відхилення від паралельності граней не перевищувало 0,02 мм. Перед проведенням механічних досліджень зразків здійснювали вимірювання фізичних властивостей: густини, пористості за ДСТУ ISO 2738:2009.

### Методика визначення твердості матеріалу

Визначення твердості проводилось на приладі ТК–2 за методом Роквелла (шкала A) шляхом вдавлювання алмазного конуса з кутом при вершині  $120 \pm 0,5$  використовуючи загальне навантаження 558,4 *H* за ДСТУ ISO 6508-1:2013.

### Випробування зразків на згин

Випробування проводили на машині РМ 102М з використанням спеціального пристрою, на плиті якого встановлено дві призми, на які розташовували зразок розміром 5x5x35 мм, згідно ДСТУ ISO 7438:2005. Навантаження на зразок прикладали по середині його довжини. Відстань між призмами складала 35 мм. Перед випробуванням фіксували поперечний розріз кожного зразка.

Межу міцності при поперечному згині (о, ) обчислювали по формулі:

$$\sigma_3 = 3/2 P_{\text{max}} L / a^2 b, \qquad (2.3)$$

де *P*<sub>max</sub>- найбільше навантаження, *H; L*- відстань між опорами, мм; *a*- висота зразка, мм; *в* - ширина зразка, мм.

### Випробування на в'язкість руйнування

В'язкість руйнування  $K_{Ic}$  визначали за схемою трьохточкового вигину при відстані між опорами зразків 20 мм на машині "Plastics Bending Tester" (Угорщина). Розміри зразків були 3х5х23 мм. Посередині зразку робили надріз на глибину 2 мм електроіскровим способом латунним дротом діаметром 0,2 мм. Значення в'язкості руйнування розраховували за формулою:

$$K_{\rm Ic} = \frac{{}^{3Pl}}{2bh^2} a^{1/2} Y, \tag{2.4}$$

де *а* – глибина надрізу;

$$Y = 1,93 - 3,07\frac{a}{h} + 14,5\left(\frac{a}{h}\right)^2 - 25,1\left(\frac{a}{h}\right)^3 + 25,8\left(\frac{a}{h}\right)^4.$$
 (2.5)

Корозійні випробування проводили за прискореним методом, який полягає в періодичному зануренні зразка в досліджуваний розчин. Зразок для випробувань знаходиться в розчині 1 годину, на повітрі – 0,5 години. Загальний час випробувань – 7 годин. Оцінка результатів корозійних випробувань проводилася за формулою:

$$k = \frac{M}{St} , \qquad (2.6)$$

де k – ваговий показник швидкості корозії (г/м<sup>2</sup>година);

*М* – корозійні втрати маси зразка, г (різниця у вазі до і після випробувань);

S – площа поверхні зразка, м<sup>2</sup>;

*t* – час випробувань, год.

Глибинний показник швидкості корозії П перераховували за формулою:

$$\Pi = \frac{8,76}{\gamma}k, \qquad (2.7)$$

де  $\gamma-$  густина випробуваного матеріалу, г/см $^3$ 

Глибинний показник швидкості корозії характеризує середнє проникнення корозійного руйнування в матеріал у міліметрах за одиницю часу (1рік), тобто мм/рік.

### Методика визначення триботехнічних характеристик матеріалу

Випробування зносостійкості проводилися в парі з алмазним кругом ACB160/125 у відповідності ГОСТ 16167–80 на машині тертя M–22M. Трибологічні властивості визначалися за методикою ГОСТ 26614–85. Сутність методики полягає у визначенні залежності величини зносу і сили тертя від швидкості ковзання і сили навантаження і в обчисленні їх інтенсивності зношування і коефіцієнтів тертя. Інтенсивність зношування зразка і контр тіла визначалися методом – зважування зразка і контртіла до і після випробування через кожний кілометр шляху тертя при ступінчатому навантаженні. Маса зразка визначалася з похибкою не більше 0,0005г на лабораторних вагах з найбільшою межею зважування 200г, по ДСТУ 7270:2012.

Статистичну обробку експериментальних даних проводили у відповідності з розподіленням випадкових величин, запропонованих Стьюдентом для невеликої кількості експериментів (n<20) [100] і згідно ГОСТ 11.004–74.

#### Вимірювання мікротвердості

Вимірювання мікротвердості проводили за методом Віккерса – вдавлюванням у фазу, мікротвердість якої визначається, чотиригранної алмазної піраміди з кутом між протилежними гранями у вершині 136°. Мікротвердість визначали відношенням навантаження Р до площі поверхні одержаного відбитка F за формулою:

$$H_{\mu} = \frac{P}{F} = \frac{2Psin\frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1,854P}{d^2},$$
(2.8)

де α– кут між протилежними гранями піраміди(край вершини), рівний136°; d – середня арифметична довжини обох діагоналей відбитка після зняття навантаження.

Мікротвердість структурних складових визначали на приладі ПМТ-3 при кімнатній температурі та навантаженні 25 - 50 г, тривалість витримки становила 30 с. Ділянка для вимірів була вдвічі більша за діагоналі відбитків. Виміри повторювали 10 – 30 разів.

При визначенні похибки вимірювання вважали, що розподілення досліджуваної величини підкоряється нормальному закону. При кількості вимірювань 3 і більше проводили статистичну обробку в такому порядку:

– розраховували середнє арифметичне значення *a* результатів вимірювань, отриманих в одних і тих же умовах;

$$\mathbf{a} = \frac{1}{n} \sum \mathbf{a}_{\mathbf{i},} \tag{2.9}$$

– розраховували середньо квадратичне відхилення  $S_n$  окремого виміру, середньо квадратичне відхилення серії  $S_a$  та величину довірчого інтервалу  $\Delta a$  середнього значення а визначали за допомогою коефіцієнта Стьюдента  $t_{\alpha}$ .

$$S_n = \left[\frac{\sum (a-a_i)^2}{n-1}\right]^{1/2},$$
(2.10)

$$S_a = \left[\frac{\sum (a-a_i)^2}{n(n-1)}\right]^{1/2},$$
(2.11)

$$\Delta a = t_{\alpha} S_a, \qquad (2.12)$$

Таблиця 2.2.-Величина критерію Стьюдента в залежності від кількості вимірювань при імовірності 0,95

Критерій	Кількість вимірювань								
Стьюдента	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t <sub>0,95</sub>	3,182	2,766	2,571	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228	2,201

Величину критерію Стьюдента для різної кількості вимірювань, при імовірності 0,95 того, що будь-яке виміряне значення попадає в інтервал обмежений довірчим інтервалом, вибирали по таблиці 2.2.

### РОЗДІЛ З

## ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКОВИХ ЗНОСОКОРОЗІЙНОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe – ФХ800

3.1 Отримання, дослідження структури, хімічного, фазового складу і фізико - технологічних властивостей порошку вуглецевого ферохрому (ФХ800)

Високовуглецевий ферохром в стані постачання містить в своєму складі вуглець в основному у вигляді (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, а рафінований - в вигляді (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Температура плавлення високовуглецевого ферохрому ~ 1550°C, а низьковуглецевого 1660 - 1630°C [101].

Досліджуючи ізоконцентраційний перетин діаграми стану системи Cr-Fe-C при вмісті хрому 70% автори роботи [101] встановили, що з підвищенням вмісту вуглецю до 3% температура ліквідусу знижується до 1400°C, а понад 4% C вона помітно збільшується і при 7-8% C досягає температури плавлення сплаву 70%Cr - 30%Fe. Залежно від вмісту вуглецю в системі існують 3 фази: твердий розчин; карбід (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>; і карбід (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. При вмісті вуглецю, що відповідає високовуглецевому ферохрому (понад 6,8%) і температурі нижче 1300°C, сплав представлений твердим розчином вуглецю в хромистому фериті і складним карбідом (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Мікроструктура високовуглецевого ферохрому (рис.3.1.) гетерогенна і складається з великих ділянок складного карбіду (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, інколи голкоподібної форми, пор і раковин. Пористість високовуглецевого ферохрому змінюється в межах 35-40%.



Рисунок 3.1. - Мікроструктура кускового високовуглецевого ферохрому ФХ800 в стані постачання

Кусковий висовуглецевий ферохром, для отримання порошку піддавали попередній дробеструменевій чистці, механічному подрібненню в щоковій дробарці, а потім сухому розмелу в кульовому млині при співвідношенні розмельних тіл ÷ порошок 3:1 на протязі 8 годин до крупності частинок менше 200 мкм.

Для атестації порошку, отриманого з кускового високовуглецевого переробного ферохрому ФХ800 були досліджені його основні фізичні, хімічні та технологічні властивості. Визначення пікнометричної і насипної щільності і плинності показало, що пікнометрична густина порошку ФХ800 становить 6,85 г/см<sup>3</sup>, насипна щільність (3,01 г/см<sup>3</sup>) близька до насипної щільності залізного порошку ПЖР 3.260.28 і що порошок ФХ800 не володіє плинністю. Дослідження морфології частинок порошку свідчить, що вони мають голчасту, осколкоподібну форму (рис.3.2). Така форма частинок властива для порошків, отриманих методом механічного подрібнення крихких матеріалів до яких відноситься і високовуглецевий ферохром ФХ800. Як видно з рис. 3.2,6 отриманий порошок має розвинений мікрорельєф поверхні порізаний виступами, кратерами і наростами, що негативно позначається на його плинності.



Рисунок 3.2 - Форма частинок порошку ФХ800, x100 (a), x500 (б)

Дослідження розподілу частинок порошку розмірами за (максимальному діаметру Фере) і за фактором форми з використанням програми «AMIC», вказує на те (рис.3.3 і рис.3.4), що майже 73% з них мають розмір від 0,5 до 10 мкм, а 18,5% - від 10 до 20 мкм. При цьому 65% частинок за формою близькі до поліедрів, а близько 23% наближаються до правильних трикутників. Як відомо [102], коефіцієнт форми за Салтиковим ступінь наближення проекції частинок вказує на правильних ДО геометричних форм: для кола цей коефіцієнт дорівнює одиниці, правильного шестикутника - 0,953, квадрату - 0,888, трикутника - 0,777. З цього випливає що малі значення коефіцієнта форми (Ff) вказують на складну, розвинену форму частинок. Як видно з гістограми (рис.3.4) порошок ферохрому ФХ800, отриманий механічним подрібненням, містить не більше 8% таких частинок.

Вимірювання мікротвердості карбідної фази ферохрому ФХ800 в кусковому і порошковому вигляді підтвердило, що вона досить висока і змінюється від 16 до 20ГПа. Такий розкид мікротвердості може бути пов'язаний з нестабільністю складу залізохромового карбіду і з проявом анізотропії цієї властивості, характерною для карбідів хрому.



Рисунок 3.3 – Розподіл частинок порошку ФХ800 за вмістом та розміром по максимальному діаметру Фере



Рисунок 3.4 - Розподіл частинок за коефіцієнтом форми

(Примітка: з розрахунку виключено 11 частинок через невизначеність форми і 16 частинок за максимальним діаметром Фере у зв'язку з малими розмірами.)

Мас-спектрометричне дослідження ферохрому ФХ800 дозволило встановити (табл.3.1), що в ньому присутні крім Cr, Fe i C, до 0,38% Ni i 0,22% Si. Вміст основних елементів складає: Cr - 66,2%, Fe - 24,8%.

Табллиця 3.1 - Склад і вміст елементів у феросплавах ФХ800 і ФХ001 за даними мас-спектрометричного аналізу

Елемент	Склад зразків,%(мас.)		Елемент	Склад зразків,%(мас.)	
	ФХ800	ФХ001		ФХ800	ФХ001
Be	3.6×10 <sup>-7</sup>	<<6×10 <sup>-7</sup>	Cu	59×10 <sup>-4</sup>	40×10 <sup>-4</sup>
В	10.2×10 <sup>-4</sup>	6×10 <sup>-4</sup>	Zn	25×10 <sup>-4</sup>	248×10 <sup>-4</sup>
Na	41.7×10 <sup>-4</sup>	256×10 <sup>-4</sup>	Al	117×10 <sup>-4</sup>	3210×10 <sup>-4</sup>
Mg	7.3×10 <sup>-4</sup>	26×10 <sup>-4</sup>	Zr	45×10 <sup>-4</sup>	62×10 <sup>-4</sup>
Si	2253×10 <sup>-4</sup>	960×10 <sup>-4</sup>	Nb	101×10 <sup>-4</sup>	145×10 <sup>-4</sup>
Р	224×10 <sup>-4</sup>	170×10 <sup>-4</sup>	Мо	31×10 <sup>-4</sup>	55×10 <sup>-4</sup>
S	646×10 <sup>-4</sup>	510×10 <sup>-4</sup>	Cd	76×10 <sup>-7</sup>	<900×10 <sup>-7</sup>
Ti	42×10 <sup>-4</sup>	175×10 <sup>-4</sup>	Ce	18×10 <sup>-7</sup>	173×10 <sup>-7</sup>
V	560×10 <sup>-4</sup>	1210×10 <sup>-4</sup>	Та	<5×10 <sup>-4</sup>	85×10 <sup>-4</sup>
Cr	66.2	79.5	W	1.4×10 <sup>-4</sup>	3×10 <sup>-4</sup>
Mn	868×10 <sup>-4</sup>	908×10 <sup>-4</sup>	Pb	512×10 <sup>-7</sup>	3×10 <sup>-7</sup>
Fe	24.9	19.5	Th	<<387×10 <sup>-10</sup>	2×10 <sup>-10</sup>
Со	300×10 <sup>-4</sup>	6×10 <sup>-4</sup>	U	<<521×10 <sup>-10</sup>	3×10 <sup>-10</sup>
Ni	3794×10 <sup>-4</sup>	1300×10 <sup>-4</sup>			

Примітка: вміст елементів наведено без урахування наявності вуглецю, кількість якого визначали окремо хімічних аналізом С (8,4%). Як видно з табл.3.1 вміст шкідливих домішок: S (0,06%) і Р (0,02%) практично відповідає вимогам ДСТУ ISO 4552-1:2010, а вміст Si на порядок нижче ніж у ФХ800А.

Звертають на себе увагу істотні відмінності у вмісті Al, Si, Ni. У ФХ800, їх кількість значно вище ніж в ФХ001. За змістом фосфору і сірки високовуглецевий і низьковуглецевий ферохром досить близькі.

Враховуючи, що порошок ФХ800 є компонентом для отримання зносостійких порошкових матеріалів дослідили його пресуємість і здатність до формування зразків. Пресуємість порошку ферохрому, вивчена в діапазоні тисків 200-800 МПа свідчить (рис. 3.5), що він має задовільну ущільнюваність і проявляє здатністю до формуємості при тисках 600-800 МПа. З рис.3.5 видно, що щільність зразків з порошкового ферохрому зі збільшенням тиску пресування від 200 до 800 монотонно зростає від 4,55 до 5,4 г /см<sup>3</sup>.



Рисунок 3.5 - Залежність щільності порошку високовуглецевого ферохрому ФХ800 від тиску пресування

При цьому ущільнення в інтервалі 600-800 МПа відбувається стрибкоподібно і в основному за рахунок структурної деформації тобто, процес ущільнення здійснюється за рахунок крихкого руйнування частинок, що супроводжується їх відносним переміщенням і більш щільною укладкою без помітної деформації. Такий хід залежності щільності від тиску пресування характерний для ущільнення твердих і крихких порошків, до яких відноситься і порошок високовуглецевого ферохрому. Рентгенофазовий аналіз порошку ФХ800 (рис.3.6) підтвердив, що як в кусковому так і в порошкоподібному вигляді його структура складається з складного залізо хромового карбіду типу (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> з гексагональною структурою і твердого розчину вуглецю в хромистому фериті.



 $\blacksquare$  -(Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>; O- Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

Рисунок 3.6 - Фрагмент рентгенограми порошку ФХ800

Також фіксуються в невеликій кількості фази:  $(Fe,Cr)_3C_2$  з орторомбічною граткою,  $Cr_7C_3$  з гексагональною граткою, у вигляді слідів, можлива наявність фази (Fe, Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> з кубічною граткою.

### 3.2 Дослідження процесу пресування суміші порошків Fe – ФХ800

досліджено Було кількості пресування вплив тиску та високовуглецевого ферохрому в сумішах на щільність пресовок із них. Матеріали перевірялись на ущільнюваність у діапазоні тисків 200-800 МПа. Встановлено (рис. 3.7), що кращою ущільнюваністю відзначається суміш з вмістом ФХ800 25 (%, мас.). Зі збільшенням тиску пресування щільність зразків суміші зростає від 3,8-4,8 до 4,44-5,39 г/см<sup>3</sup>. На ущільнюваність порошків впливає весь комплекс властивостей порошків, зокрема і розмір частинок. Оскільки вміст ферохрому у сумішах зростає, то і зростає в них і вміст твердих і дрібних частинок. А це призводить до зростання сил міжчастинкового тертя, що затрудняє процес ущільнення [103].



1 - 75Fe-25ФХ800; 2 - 70Fe-30ФХ800; 3 - 65Fe-35ФХ800; 4 - 60Fe-40ФХ800, (%, мас.)

Рисунок 3.7 – Вплив тиску пресування та кількості високовуглецевого ферохрому на щільність зразків матеріалівFe-ФХ800.

Збільшення вмісту ФХ800 (рис.3.8) приводить до зменшення щільності пресовок і як наслідок до збільшенню пористості. Це пояснюється збільшенням вмісту числа твердих і дрібних частинок ферохрому, що призводить [72] до росту сил внутрішнього тертя і тертя зі стінками пресформи.



Рисунок 3.8 – Вплив кількості ФХ800 на щільність пресовок суміші Fe-ФХ800

Пористість прессовок зростає від 28% до 39,3% зі збільшенням вмісту ФХ800 від 25 до 40 (%, мас.) (рис.3.9).



Рисунок 3.9 – Вплив кількості ФХ800 на пористість пресовок суміші Fe-ФХ800

### 3.3. Дослідження процесу спікання матеріалів системи Fe – ФХ800

На першому етапі роботи дослідили вплив температури спікання на зміну структури, хімічного і фазового складу металевої і карбідної складових композиту 65Fe–35ФХ800 (%, мас.).

### 3.3.1. Дослідження впливу температури спікання на зміну хімічного і фазового складу металевої і карбідної складових композиту 65%Fe – 35%ФХ800

Комплекс властивостей композиційних матеріалів визначається не лише складом і співвідношенням вихідних компонентів, а і в значній мірі додатковим утворенням при спіканні і взаємодії твердої і металевої складових нових фаз. Очевидно, що така взаємодія неминуче приводить до перерозподілу елементів шихтових компонентів між твердою і металевою фазами композиту. В залежності від температури спікання залізо в результаті взаємодії з компонентами ферохрому може утворювати тверді розчини і подвійні залізохромові карбіди різного хімічного складу. Оскільки основною твердою складовою високовуглецевого ферохрому  $\Phi$ X800 є складний карбід типу (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> то така взаємодія зводиться до його розчинення в залізній матриці композиту. Відомості про механізм розчинення (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в залізі і залізовуглецевих сплавах досить обмежені, а при спіканні практично відсутні. Встановлено [103, 104], що із збільшенням температури залізовуглецевого (2,9-3,3, % C) розплаву швидкість розчинення високовуглецевого ферохрому (65% Cr, 3% C) зростає від 0,41 при 1570 К до 7,152 кг/м<sup>2</sup>\*с при 1720 К. Параметр розчинності при температурах близьких до солідусу ферохрому (1570 К) наближається за величиною до коефіцієнту дифузії хрому в залізовуглецевому розплаві, що свідчить про близький до дифузійного механізм розчинення.

Дослідження мікроструктури пресовок композиту 65 Fe – 35 ФХ800 (%, мас.) свідчить, що дрібні частинки високовуглецевого ферохрому, вже на стадії формування, розташовуються на границях між частинками залізного порошку, утворюючи навколо них своєрідну дискретну оболонку (рис. 3.10).



Рисунок 3.10 - Фрагмент мікрострукутури і точки ЛМРСА (вказано стрілками) пресовки композиту 65%Fe-35%ФХ800

Мікроренгеноспектральний аналіз компонентів пресовки показав, що, як і очікувалось, середина частинок залізного порошку містить, (%, ат.): 99,48 Fe, 0,45 Cr, 0,07C (т.1), а основу дрібних частинок ФХ800 складає залізохромовий карбід який містить (%, ат.) – 57,28 Cr, 12,62 Fe і 30,09 C, що відповідає формулі  $M_7C_3(T.2)$ . Спікання пресовок, окрім того, що чинить вплив на об'ємну усадку, пористість, густину і мікротвердість приводить до суттєвих змін хімічного і фазового складу карбідної і в меншій мірі металевої складових композиту (табл.3.2).

Т <sub>спікання</sub> ,	Вміст елементів в фазах, % ат, (% мас)							
		Металева		Карбідна				
	Fe	Cr	С	Cr	Fe	C	Св/Сн	Тип карбіду
20	99,48	0,45	0,07	57,28	12,62	30,59	0,43	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
	(99,56)	(0,41)	(0,015)	(79,63)	(17,42)	(8,93)		
1000	99,07	0,66	0,27	58,39	17,19	24,49	0,32	M <sub>3</sub> C
	(99,32)	(0,617)	(0,058)	(70,83)	(22,30)	(6,87)		
1050	99,18	0,59	0,22	56,60	19,56	23,84	0,31	M <sub>3</sub> C
	(99,40)	(0,553)	(0,047)	(68,10)	(25,27)	(6,63)		
1100	98,99	0,64	0,36	56,07	18,87	25,06	0,33	M <sub>3</sub> C
	(99,32)	(6,60)	(0,077)	(68,27)	(24,67)	(7,05)		
1150	99,16	0,78	0,06	56,15	18,77	25,09	0,33	M <sub>3</sub> C
	(99,26)	(0,72)	(0,01)	(68,38)	(24,55)	(7,06)		
1200	99,20	0,55	1,24	53,09	17,21	29,69	0,42	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
	(99,22)	(0,51)	(0,27)	(67,68)	(23,57)	(8,75)		
1250	96,94	0,94	2,11	44,68	15,38	39,93	0,66	M <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
	(98,64)	(0,89)	(0,46)	(63,44)	(23,46)	(13,04)		
1300	98,73	0,87	0,39	45,06	14,70	40,24	0,66	M <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
	(99,09)	(0,82)	(0,084)	(64,24)	(22,50)	(13,25)		

Таблиця 3.2 - Вплив температури спікання на хімічний і фазовий склад металевої і карбідної складових композиту 65Fe – 35ФХ800 (%, мас.)

Так спікання вже при 1000 °С приводить до перетворення вихідного карбіду  $M_7C_3$  ферохрому в карбід цементитного типу  $M_3C$ , який зберігається до температури спікання 1150 °С. З подальшим підвищенням температури спікання до 1200°С карбід  $M_3C$  спочатку перетворюється в проміжний карбід  $M_7C_3$  після чого останній при температурах спікання 1250°С, 1300°С трансформується в подвійний карбід типу  $M_3C_2$  з максимальним вмістом вуглецю і відповідним вмістом хрому і заліза. Таким чином термічно активований процес карбідних перетворень в системі 65Fe-35 $\Phi$ X800 (%,

мас.) відбувається шляхом дифузії атомів хрому і вуглецю з карбіду M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в залізо і зустрічного потоку атомів заліза із матриці в ФХ800.

Підсумовуючи викладене можна уявити механізм карбідних перетворень досліджуваної системи у вигляді ланцюга  $M_7C_3 \rightarrow M_3C$  (1000-1150 °C )  $\rightarrow M_7C_3$  (1200 °C)  $\rightarrow M_3C_2$  (1250-1300 °C). Хімічний і фазовий склад металевої складової з підвищенням температури спікання в інтервалі 1000-1300 °C практично не змінюється. Можна відмітити лише деяке зростання вмісту Cr і C (до 0,87-0,94 % до 2,11 % відповідно) після спікання при 1250-1300 °C.

Детальний аналіз мікроструктур і хімічного складу спечених зразків композиту показує, що при температурах спікання 1000-1050 °C в окремих великих частинках заліза чітко виявляються границі зерен на яких дифузійним шляхом концентрується: (%, ат.) до 3,5 хрому і біля 1,14 вуглецю (рис.3.11 б,в). Підвищення температури спікання до 1100-1150°С викликає появу на перефирії частинок залізного порошку окантовки із хромистого аустеніту (рис.3.11 г,д), який містить (%, ат.) до 1,11 Сг і біля 2,27 С. В структурі також зберігається карбідна фаза у вигляді M<sub>3</sub>C (56,15 Cr -18,77Fe- 25,09C). Спікання при 1200-1250°С приводить до появи в середині частинок заліза вуглецю, кількість якого сягає 1,23 % ат. (1200°С) і зростає до 2,11 % ат при 1250°С. Слід також відзначити, що світлі гладенькі зовнішні зони частинок заліза містять (10,1-11,63 %, ат.) хрому і біля 0,15-0,55 %, ат. вуглецю. При 1200°С відбувається перетворення карбіду М<sub>3</sub>С в карбід типу M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (рис.3.11 є,ж). В середині окремих частинок залізного порошку при 1250°С кількість вуглецю досягає 8,38 (%, ат.) і утворюються перехідні евтектичні зони на основі заліза, які містять 3,28 Cr і 12,79 C (%, ат.) (т.5). Карбідна фаза M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> зазнає перетворення до M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Зразки матеріалу спеченого при 1300°С складаються в основному із двох фаз: металевої, яка у вигляді світлих зон формується в межах частинок залізного порошку і являє собою сплав типу хромистої сталі X15 (84,1 Fe – 15,11 Cr – 0,78 C %, мас.) та карбідної, що виділяється на межах залізних зерен у вигляді складного

карбіду  $M_3C_2$ . Спостерігається також утворення окремих евтектичних зон на основі заліза, що містять (% ат.) - 4,19 Cr і 4,98 C (рис.3.11).



Рисунок 3.11. - Фрагменти мікроструктур і місця ЛМРСА (вказано стрілками) композиту 65Fe – 35ФХ800 (%, мас.), спеченого при температурах 1000-1300°С.

Дослідження залежності усадки сплавів від температури спікання проведено для наступних систем: ФХ800 – Х13М2, ФХ800 – Х17Н2, ФХ800– Fe, Fe–ФХ800–ТіВ<sub>2</sub>, Fe–ФХ800–Ni<sub>3</sub>B.

Високовуглецевий ферохром вводили у кількості 25, 30, 35 та 40, решта—залізо (%, мас.). На рис. 3.12 приведено залежність усадки ΔV/V від температури спікання при однаковій ізотермічній витримці 30 хв.

При температурах спікання 1100-1150 °С усадка відбувається головним чином за механізмом твердофазного спікання (рис. 3.12), в процесі якого проходить дифузія хрому і вуглецю з  $Me_7C_3$  в залізну основу, зняття напружень, що виникли внаслідок розмелювання, і пресування сумішей порошків заліза та високовуглецевого ферохрому, спостерігається зменшення об'єму пор, зміна складу карбідних зерен і металевої зв'язки [105].



1-75Fe-25ФХ800; 2-70Fe-30ФХ800; 3-65Fe-35ФХ800; 4-60Fe-40ФХ800 (%, мас.)

Рисунок 3.12 – Вплив температури спікання та кількості ФХ800 на об'ємну усадку матеріалів Fe-ФХ800

Утворення скелетної структури композитів проходить до температури утворення рідкої фази. На стадії твердофазного спікання не досягається висока густина сплавів, оскільки зерна карбіду перешкоджають ущільненню у випадку в'язкої течії частинок стальної зв'язки. Підвищення температури спікання до 1200–1250°С інтенсифікує процес ущільнення за рахунок механізму рідкофазного спікання (рис. 3.13). Після досягнення евтектичної температури в системі карбід — металева зв'язка з'являється рідка фаза і реалізується процес рідкофазного спікання. Цей процес в основному визначається взаємодією компонентів в системі, причому ступінь цієї взаємодії залежить від відношення поверхневої енергії карбіду до поверхневої енергії рідкої фази, а також кількості рідкої фази і розчинності в ній карбіду та розчинності компонентів металевої фази в карбіді.

Встановлено, що максимальна усадка зразків спостерігається при температурах спікання вище 1200°С при вмісті високовуглецевого ферохрому 35-40 (%, мас.) (рис. 3.12), що пояснюється утворенням значної кількості рідкої фази і реалізацією механізму рідкофазного спікання [106, 107].



1-75Fe-25ФХ800; 2-70Fe-30ФХ800; 3-65Fe-35ФХ800; 4-60Fe-40ФХ800 (%, мас.)

Рисунок 3.13. - Вплив температури спікання та кількості ФХ800 на густину композитів Fe–ФХ800

В процесі рідкофазного спікання проходить ущільнення зразків карбідосталі і зміна форми і розміру карбідних зерен. Відомо, що спікання за участю рідкої фази здійснюється за наступними механізмами: 1) міграція розплаву і перегрупування карбідних зерен; 2) розчинення-осадження або перекристалізація карбідних зерен через рідку фазу; 3) коалесценція частинок карбідів, що знаходяться в рідині і їх ріст.

В табл.3.3. наведено пористість матеріалів на основі системи Fe-(25-40%, мас.) ФХ800. З таблиці видно, що пористість матеріалів спечених при оптимальних температурах з підвищенням вмісту ФХ800 значно зменшується порівняно з пористістю пресовок (28-39 %), особливо це помітно у матеріалів з 35-40 ФХ800 (%, мас.).

Таблиця 3.3. - Вплив кількості ФХ800 на пористість зразків на основі системи Fe-ФХ800

Склад матеріалу,	Ппресовок,%	П <sub>спечених</sub> ,%
%(мас.)		
75Fe-25ΦX800	28	8,3
70Fe-30ΦX800	30,4	5,6
65Fe-35ΦX800	36,1	2,6
60Fe-40ΦX800	39,3	2,15

Порівняння усадки та густини матеріалів з різним вмістом ФХ800 показало, що найбільш повне ущільнення та максимальна густина зразків спостерігаються при спіканні у температурному інтервалі 1200–1250°С. Спікання зразків сплавів усіх складів при температурі 1300°С приводить до втрати своєї форми і навіть до часткового їх розплавлення, що пояснюється утворенням евтектики в системі Fe-Cr-C. Низька густина сплавів при температурах спікання 1100-1150°С (рис. 3.13) пояснюється малою інтенсивністю дифузійних процесів при твердофазному спікання. Спікання зразків з більшим вмістом ферохрому приводить до зростання їх густини. Типові структури карбідосталі Fe–35%ФХ800 приведені на рис.3.14.

Видно, що їх мікроструктура гетерогенна і складається з металевої та карбідної фаз і деякої кількості пор.



Рисунок 3.14 - Мікроструктура карбідосталей із 25 (а) і 35 (б) % (мас.) ФХ800, спечених при 1250°С впродовж 30 хв. (СЕМ, у відбитих електронах)

Для визначення оптимального складу матеріалів проведено дослідження впливу вмісту високовуглецевого ферохрому від 25 до 40 (%, мас.) і температури спікання на фізико-механічні властивості карбідосталей на основі системи Fe-ФХ800. Встановлено, що з підвищенням температури спікання від 1100 до 1250°С твердість зразків матеріалів усіх складів монотонно зростає від 50,2-57,2 HRA до 66-75,5 HRA (рис.3.15).



1- 75Fe-25ФХ800; 2-70Fe-30ФХ800; 3-65Fe-35ФХ800; 4-60Fe-40ФХ800 (%, мас.

Рисунок 3.15 – Вплив температури спікання та кількості ФХ800 на твердість композиційних матеріалів

Оскільки підвищення температури спікання до 1300 °С приводило до втрати форми і навіть до розплавлення зразків усіх складів, тому в подальшому спікання обмежили температурою 1250 °С і витримкою 30 хв. Склад ФХ800 і досліджених зразків, зашихтованих із ФХ800 і порошку заліза, наведено на ізотермічному перерізі при 1200 °С діаграми стану системи Cr–Fe–C (рис. 3.16) і на політермічному перерізі (Cr<sub>0,81</sub>Fe<sub>0,19</sub>)-Fe (рис.3.17), побудованому через склад досліджених зразків і склад самого ФХ800.

Побудову політермічного перерізу здійснювали з використанням проекцій поверхонь солідуса і ліквідуса та ізотермічних перерізів діаграми стану залізо-хром-вуглець, опублікованих в огляді [1]. Високотемпературна область представлена за компіляцією робіт [108,109] (поверхня ліквідуса) і за термодинамічними розрахунками [17] (поверхня солідуса). Твердофазні перетворення прийняті за результатами термодинамічного моделювання у роботі [110], за якими пізніше автори роботи [111] розрахували ряд ізотермічних перерізів. Особливості цієї версії діаграми стану системи Cr-Fe-C – стабільність рівноваги  $\gamma$  + (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> від 855 °C до температури солідуса, що узгоджується із детальними експериментальними дослідженнями [112]. Саме таку рівновагу ми бачимо на ізотермічному перерізі при 1200 °C (рис. 3.16).



1 – склад ФХ800 і досліджених зразків

Рисунок 3.16 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Cr-Fe-C при 1200 °C.

Із політермічного перерізу побудованого нами діаграми стану Fe-Cr-C через склад Fe-ФХ800 (рис. 3.17) видні широкі області двохфазних рівноваг

 $\gamma + (Cr, Fe)_7 C_3$  та  $\alpha + (Cr, Fe)_7 C_3$ , а також температуру утворення евтектики і найбільш придатні для спікання інтервали температур композитів з 20-40 ФХ800 (%, мас.). При вмісті ФХ800 близько 25 (%, мас.) інтервал плавлення (кристалізації) сплавів доволі вузький і відповідає приблизно 50°С, що свідчить про можливість отримання матеріалу типу хромистого чавуну відповідного складу. Варто зауважити, що дані про положення трифазних областей мають великий розкид і тому їх положення на рис.3.17 показано пунктиром. Внаслідок цього ми можемо лише приблизно оцінити вміст ФХ800, як 60 (%, мас.), вище якого в сплавах почне утворюватись карбід (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, який має меншу твердість ніж (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, що небажано при створенні хромистих карбідосталей. Побудований політермічний переріз оцінити склад евтектики 73,7Fe-26,3ФХ800 (%, мас.). її дозволив температуру утворення - 1284,5°С, а також визначити орієнтовний, найбільш підходящий, інтервал спікання (1100-1270 °C) композитів на основі заліза з різним вмістом ФХ800. Це пояснює експериментальний факт, чому спікання при 1300<sup>°</sup>С приводить до втрати форми і навіть до часткового розплавлення зразків композитів.



Рисунок 3.17 – Політермічний переріз (Cr<sub>0,81</sub>Fe<sub>0,19</sub>)-Fe діаграми стану системи Fe-Cr-C

Температура спікання оказує суттєвий вплив на межу міцності на згин. Як видно з рис. 3.18 залежність межі міцності на згин від температури спікання має вигляд пологих кривих з максимальними значеннями, які досягаються після спіканні при температурі 1250°С, для усіх складів карбідосталей. Це пояснюється, як підвищенням густини матеріалів, так і посиленням адгезійного зв'язку на межі границі карбід–металева зв'язка, в результаті більш активної взаємодії компонентів.



1- 75Fe-25ФХ800; 2- 70Fe-30ФХ800; 3- 65Fe-35ФХ800; 4- 60Fe-40ФХ800 (%, мас.)

Рисунок 3.18 – Вплив температури спікання та кількості ФХ800 на межу міцності на вигин композиційних матеріалів Fe-ФХ800

З наведених результатів досліджень видно, що найкраще поєднання твердості і межі міцності на згин композитів спостерігається при вмісті 35-40 ФХ800 (%, мас.) спечених при 1250°С та ізотермічній витримці 30 хв. В подальших дослідженнях експерименти проводили з матеріалами вміст ферохрому в яких складав 35 (%, мас.).

# 3.4. Дослідження закономірностей процесу спікання сплавів системи хромиста сталь (X17H2,X13M2) – 35%ФХ800

Підбір матриці композитів здійснювався виходячи з наступних вимог: сталь повинна бути корозійностійкою тому в її склад повинно входити не менше 12% Сг, але в той же час містити мінімальну кількість дорогих легуючих елементів. Також матриця повинна відповідати основоположним принципам створення зносостійких матеріалів, а саме бути пружно– пластичною і забезпечувати, з одного боку, достатню релаксацію напруг, що виникають в матеріалі, зниження ймовірності зародження втомних тріщин, а з іншої — мінімальну деформацію.

Проаналізувавши наявну номенклатуру сталей ми обрали для дослідження сталі марок X13M2 та X17H2. Сталь X13M2 за рахунок низького вмісту вуглецю відноситься до феритного класу, характеризується пластичністю, добре штампується, також піддається гартуванню. Вона використовується для виготовлення виробів, що працюють в окислювальних середовищах, також має добру корозійну стійкість в атмосфері і в деяких інших корозійностійких середовищах. Сталь X17H2 відноситься до феритномартенситного класу, за рахунок більшого вмісту хрому має вищі корозійні характеристики, порівняно з X13M2.

Результати досліджень впливу температури спікання на усадку, густину, твердість та межу міцності на згин показали (рис. 3.19-3.21), що при температурі спікання 1100°С усадка зразків композитів на основі хромистих сталей (X13M2, X17H2) та на основі заліза близька за значеннями та становить 15,6-17,7%, і проходить головним чином за рахунок твердофазного спікання, в процесі якого протікає взаємна дифузія компонентів твердої сполуки в металеву матрицю і заліза в ФХ800. В процесі спікання також проходить зняття напружень, які утворились в результаті спільного розмелу порошків ФХ800 і сталі, зменшення об'єму пор і зміна складу зерен карбідної і металевої складових. На стадії твердофазного спікання висока цільність зразків не досягається.

З рис.3.19 видно, що значення об'ємної усадки матеріалів усіх складів особливо не відрізняються, проте дещо кращі результати мають зразки з залізною матрицею.

Підвищення температури спікання до 1200-1250°С інтенсифікує процес ущільнення зразків усіх складів в результаті досягнення евтектичної температури і утворення рідкої фази, що активує усадку.



1 - 65Fe-35ФХ800; 2 - 65Х13М2 - 35ФХ800; 3 - 65Х17Н2 - 35ФХ800 (%, мас.)

Рисунок 3.19 – Вплив температури спікання на об'ємну усадку порошкових матеріалів Fe-35%ФХ800 (3) та хромиста сталь – 35%ФХ800 (1,2)



1 - 65Fe-35ФХ800; 2 - 65Х13М2 - 35ФХ800; 3 - 65Х17Н2 - 35ФХ800 (%, мас.)

Рисунок 3.20 - Вплив температури спікання на густину порошкових матеріалів Fe-35%ФХ800 (3) та хромиста сталь –35% ФХ800 (1,2)

Дослідження фізико – механічних властивостей карбідосталей на основі сталей X13M2 та X17H2 із вмістом 35 (%, мас.) високовуглецевого

ферохрому ФХ800, показали (рис. 3.21), що зміна складу матричної фази з заліза на хромисту сталь несуттєво впливає на міцність і твердість зразків композитів спечених при оптимальних температурах.



1 - 65Fe-35ФХ800; 2 - 65Х13М2 - 35ФХ800; 3 - 65Х17Н2 - 35ФХ800 (%, мас.)

Рисунок 3.21 - Вплив температури спікання на твердість (а) та міцність на згин (б) карбідосталей з різним складом металевої матриці

3 рис. 3.21(а,б) видно, що збільшення температури спікання з 1100 до 1250°С приводить до зростання міцності на згин і твердості, оскільки при цьому зростає густина матеріалів усіх складів, а пористість зменшується (від 10% до 2,5 %). Міцність на згин при цьому зростає з 480 – 690МПа до 1297,7 – 1712МПа.

При цьому також спостерігається деяке зростання твердості матеріалів на основі хромистої сталі X13M2. Як видно з рисунків (3.21 а,б), використання хромистих сталей X13M2 і X17H2 хоча і не чинить значного впливу на твердість та міцність на згин, проте зразки матеріалу на основі хромистої сталі X13M2, на відміну від композиту на основі сталі X17H2, мають дещо вищу межу міцності на згин. Це можна пояснити присутністю молібдену в сталі X13M2, який при спіканні входить до складу карбідів типу Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> та Me<sub>2</sub>C. Проте найкраща межа міцності на згин ,серед усіх наведених складів, спостерігається для матеріалу на основі заліза.

Електронномікроскопічні та мікроренгеноспектральні дослідження в режимі «Сотро» свідчать, що мікроструктури матеріалів характеризуються багатофазністю, гетерогенністю і визначаються вихідним складом металевої складової (табл.3.4). Нажаль, складність з визначенням вмісту вуглецю методом ЛМРСА не дозволяє встановити точний вміст усіх фаз. Проте, виходячи з діаграми Fe-Cr-C, можна припустити, що вуглець переважно концентрується в сірій і темно – сірій фазах у вигляді залізохромових карбідів типу  $M_7C_3$  і  $M_{23}C_6$  ( де M –Fe,Cr,Mo).

Таблиця 3.4 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу складу фаз в карбідосталях різного складу

№ Спектра	Fe, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %
1	32.97	65.05	0.79	0
2	81.86	15.29	1.9	0
3	9.89	76.48	0	0
4	37.61	59.66	0	1.62
5	88.8	9.76	0	0.4
6	13.17	80.12	0	1.2
7	20.65	79.35	0	0
8	91.77	8.23	0	0

Як видно з мікроструктур (рис. 3.22), структура карбідосталей з 35 ФХ800 (%, мас.) змінюється від 2-фазної при використанні залізного порошку до 3-фазної при використанні порошку хромистих сталей X13M2 і X17H2. Слід також відмітити, що темно – сірі фази, які появились в карбідосталях на основі хромистих сталей суттєво відрізняються за вмістом заліза і хрому.



В

Рисунок 3.22 – Мікроструктура карбідосталей на основі заліза (в) та хромистих сталей X17H2 (а), X13M2 (б)

Згідно з мікрорентгеноспектральними дослідженнями залізна матриця в процесі рідкофазного спікання збагачується хромом і за хімічним складом елементів представляє собою хромисту сталь типу X17, що вказує на перспективність використання порошку заліза замість готових порошків хромистих сталей для одержання карбідосталі Fe – 35% ФХ800.

Мікротвердість карбідної фази в карбідосталі на основі заліза, знаходиться на рівні 10,5 ГПа, а металева фаза має дещо вищу, ніж в карбідосталях на основі хромистих сталей і мікротвердість 2,8 ГПа (табл. 3.5). Це можна пояснити тим, що карбідосталь 65Fe – 35ФХ800 (%, мас.) має склад, найбільш близький до евтектичного. Мікротвердість карбідної фази у матеріалів з хромистих сталей особливо не відрізняється. Дещо вищу, мікротвердість карбідної та матричної фази карбідосталі 65Х13М2 – 35 ФХ800 (%, мас.), що можна пояснити впливом молібдену, який при спіканні, утворює більш складні карбіди типу Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> та Me<sub>2</sub>C.

Склад суміші, % (мас.)	Металева складова, ГПа	Карбідна фаза, ГПа
65Fe – 35ΦX800	2,8	10,5
65X17H2 – 35ΦX800	2,5	9,7
65X13M2 – 35ΦX800	3,3	11,3

Таблиця 3.5 - Мікротвердість карбідосталей на основі Fe – 35% ФХ800

Тому, порівнюючи між собою композиційні матеріали на основі хромистих сталей та на основі заліза з 35 ФХ800 (%, мас.), можна зробити висновок, що зміна складу матричної фази практично не впливає на фізикомеханічні властивості, що підтверджує економічну та практичну доцільність використання залізної основи при їх отриманні.

# 3.5. Дослідження процесу спікання сплавів системи Fe – ФХ800 легованих добавками бориду нікелю Ni<sub>3</sub>B

Відомо, що для активації процесу спікання і підвищення фізикомеханічних властивостей порошкових зносостійких матеріалів на основі заліза ефективно використовується добавка бору та боровмістних лігатур [113]. Оскільки основу композиційного матеріалу складає залізо або хромиста сталь, виникає доцільність дослідження впливу добавок бору на структуру та властивості матеріалу залізо - високовуглецевий ферохром ФХ800.

Бор в кількості 0,2-0,4 (%, мас.) в карбідосталь вводили у вигляді бориду нікелю Ni<sub>3</sub>B. Вибір бориду нікелю в якості легуючої добавки пояснюється тим, що окрім бору, нікель чинить позитивний вплив на сплави на залізній основі, розширюючи аустенітну область, знижує температуру початку і кінця мартенситного перетворення, підвищує окалиностійкість і опір корозії.

Дослідження впливу температури спікання при ізотермічній витримці 30 хвилин на густину карбідосталі 65Fe – 35ФХ800 (%, мас.) показало (рис.3.23), що із збільшенням температури спікання від 1100 до 1250°C вказана характеристика змінюється за закономірностями – близькими до лінійних (сплави без добавок Ni<sub>3</sub>B) або за кривими з пологими максимумами (сплави з добавками Ni<sub>3</sub>B). Такий хід залежностей є типовим для порошкових матеріалів, спікання яких відбувається спочатку в твердій, а потім за участю рідкої фази.



1- 65Fe-35ΦX800; 2- 61,5Fe-35ΦX800-3,5Ni<sub>3</sub>B; 3- 59,8Fe-35ΦX800-5,2Ni<sub>3</sub>B; 4-58,1Fe-35ΦX800-6,9Ni<sub>3</sub>B; 5- 56,3Fe-35ΦX800-8,7Ni<sub>3</sub>B

Рисунок 3.23 – Вплив температури спікання та кількості Ni<sub>3</sub>B на густину композиційних матеріалів на основі 65Fe – 35ФХ800 (%, мас.)

Опуклість кривих для сплавів з добавками Ni<sub>3</sub>B свідчить про те, що перехід від твердофазного до рідкофазного спікання у них проявляється більш чітко, що є наслідком активації процесу ущільнення за рахунок збільшення кількості рідкої фази в результаті плавлення евтектики Fe-Cr-B- $C(\sim 1180^{\circ}C)$ .

Більш істотний вплив чинять добавки Ni<sub>3</sub>B на об'ємну усадку зразків сплавів спечених при температурі 1250°С. Так введення уже 3,5 і 5,2 (%, мас.) Ni<sub>3</sub>B приводить до зростання об'ємної усадки зразків матеріалів, цих складів, спечених при 1200 °С до 33-35% та на 3-5% перевершує усадку зразків матеріалу без легуючої добавки. Проте, як показали експерименти максимальна усадка зразків сплавів усіх складів (34,5-38,0%) досягається при спіканні на 1250 °С. Більш висока усадка зразків матеріалів, легованих 3,5 - 5,2 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.), свідчить про активацію процесу спікання за рахунок утворення легкоплавкої евтектики в системі Fe-B-C (~ 1180 ° C).



1- 65Fe-35ФХ800; 2- 61,5Fe-35ФХ800-3,5Ni<sub>3</sub>B; 3- 59,8Fe-35ФХ800-5,2Ni<sub>3</sub>B; 4-58,1Fe-35ФХ800-6,9Ni<sub>3</sub>B; 5- 56,3Fe-35ФХ800-8,7Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Рисунок 3.24 — Вплив температури спікання та вмісту Ni<sub>3</sub>B на об'ємну усадку зразків сплавів Fe -  $35\Phi X 800$ -(3,5-8,7) Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Дещо несподівано повели себе зразки матеріалів, які містять 6,9 і 8,7  $Ni_3B$  (%, мас.). Їх об'ємна усадка після спікання при температурах 1150-1200°С навіть трохи нижча (на 2-4%) ніж зразків базового матеріалу 65Fе–35ФХ800 (%, мас.). Підвищення температури спікання до 1250°С приводить до зростання об'ємної усадки зразків цих складів до значень практично однакових з усадкою матеріалу, що не містить  $Ni_3B$ . Така поведінка матеріалів з 6,9 і 8,7  $Ni_3B$  (%, мас.) може бути пов'язано з частковим витрачанням компонентів легуючої добавки (Ni i B) на утворення складних

Fe-Cr-Ni боридів, що приводить до зменшення кількості рідкої фази, яка гальмує їх спікання в області температур 1200-1250°С.

Мікроструктура сплавів Fe–ФХ800 з добавками Ni<sub>3</sub>B (рис. 3.25) гетерогенна і відноситься до матрично-наповненого типу з мікротвердістю твердих включень 9,76–11,65 ГПа, що близько до твердості складного залізохромового карбіду (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Мікротвердість металевої матриці 2,8–3,85 ГПа, відповідає мікротвердості хромистого фериту в якому розчинений вуглець.











Рисунок 3.25 - Електронномікроскопічне зображення мікроструктури зразків матеріалів Fe-35ФХ800 (а) із добавками Ni<sub>3</sub>B 3,5(б), 5,2(в), 6,9(г), 8,7(д) (%, мас.)

Локальний мікрорентгеноспектрального аналіз матеріалів вихідного складу і експериментальних складів показав (рис. 3.25, табл. 3.6), що їх структура багатофазна і складається переважно з світло-сірої, сірої, темносірої і чорної фаз. Добавки бориду нікелю в кількості 3,5 і 5,2 (%, мас.) призводять до появи в структурі композитів темно-сірої фази, яка містить близько 65 Fe i 33-35 Cr (%, мас.), та може бути метастабільною. У зв'язку з відсутністю в структурі композитів з 6,9 і 8,7 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.) темно-сірої фази її склад не визначали.

Склад матричної (світло-сірої) фази у всіх карбідосталей близький за вмістом Fe i Cr. Однак слід зазначити, що ділянки сірих фаз, в карбідосталях з підвищенням вмісту Ni<sub>3</sub>B від 3,5 до 8,7 (%, мас.), істотно відрізняються за вмістом заліза і хрому.

Таблиця 3.6 - Результати мікрорентгеноспектрального аналізу складу фаз в карбідосталях Fe- 35 ФХ800- (3,5-8,7) Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

№ Спектра	Fe, %	Cr, %	Ni, %
1	91,77	8,23	0
2	20,65	79,35	0
3	91,33	6,08	2,60
4	19,80	80,19	0
5	64,92	34,84	0,23
6	92,25	6,48	1,27
7	23,35	76,63	0
8	65,70	32,86	1,24
9	81,86	8,55	9,20
10	28,98	70,90	0
11	87,70	7,11	5,16
12	24,25	75,43	0

На жаль, використаний нами метод ЛМРСА, з відомих причин, не дозволив визначити фактичний вміст вуглецю і бору в фазах і тому їх склад в табл.3.6 наведено без їх урахування, внаслідок чого встановити точний склад всіх фаз не вдалося.

Проте, виходячи з діаграми стану Fe-Cr-C, і мікротвердості включень сірої фази (табл.3.7) можна стверджувати, що вуглець переважно концентрується саме в цій фазі у вигляді вторинних хромо-залізних карбідів типу Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і Me<sub>3</sub>C і карбоборидів типу Me<sub>3</sub>CB, що також підтверджується
результатами мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.26), який був додатково проведений для зразків складів Fe – 35ФХ800 та 58,1Fe – 35ФХ800-6,9 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.).



1 – 82,75 Fe - 17,07 Cr - 0,17 C; 2 – 19 Fe – 73,13Cr – 7,08С (%, мас.) 3 – 75,28 Fe – 15,26 Cr – 9,38 Ni – 0,07 C; 4 – 45,73 Fe 45,12 Cr – 2,23 Ni – 6,9 C+B (%, мас.)

Рисунок 3.26 - Мікроструктура з точками локального мікрорентгеноспектрального аналізу зразків матеріалів (а) Fe-35ФХ800 та (б) 58,1Fe – 35ФХ800-6,9 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Мікротвердість матриці матеріалів з добавками бориду нікелю трохи вища ніж вихідного складу, що пояснюється присутністю в ній нікелю, який утворюючи твердий розчин з залізом впливає на його мікротвердість.

Таблиця 3.7 - Мікротвердість карбідосталей Fe – 35ФХ800 (%, мас.) легованих добавками Ni<sub>3</sub>B

Вміст добавки, % (мас.)	Структурна складова	Мікротвердість, ГПа	
0	металева фаза	2,8	
0	карбідна фаза	10,5	
3,5	металева фаза	2,46	
	карбідна фаза	8,32	
5,2	металева фаза	3,65	
	карбідна фаза	11,65	
6,9	металева фаза	3,85	
	карбідна фаза	9,76	
8,7	металева фаза	3,62	
	карбідна фаза	5,98	

З табл. 3.7 випливає, що мікротвердість твердих включень сірої фази зі збільшенням кількості Ni<sub>3</sub>B зростає, досягаючи максимуму при 5,2 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.), що може бути обумовлено утворенням карбоборидів заліза типу Me<sub>3</sub>CB і MeCB.

Помітно завищеним за вмістом нікелю (~9%) виявився хімічний склад світло-сірої фази в матеріалі з 6,9 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.), що вказує на те що практично весь нікель з його бориду концентрується в металевій складовій, але це явище вимагає додаткового вивчення і пояснення. Слід також відзначити нерівномірність розподілу нікелю в світло-сірій і темно-сірій фазах карбідосталей з добавками 3,5 і 5,2 (%, мас.) бориду нікелю.

Для визначення фізико-механічних властивостей композитів легованих добавками Ni<sub>3</sub>B дослідили вплив температури спікання в інтервалі 1100-1250°C та кількості бориду нікелю на твердість та межу міцності на згин карбідосталі 65Fe-35ФХ800 (%, мас.). При цьому максимальну твердість



1-65Fe-35ФX800; 2-61,5Fe-35ФX800-3,5Ni<sub>3</sub>B; 3-59,8Fe-35ФX800-5,2Ni3B; 4-58,1Fe-35ФX800-6,9Ni<sub>3</sub>B; 5-56,3Fe-35ФX800-8,7Ni<sub>3</sub>B(%, мас.) Рисунок 3.27- Вплив температури спікання та кількості Ni<sub>3</sub>B на твердість (а) та межу міцності на згин (б) порошкових матеріалів

(77 HRA) має сплав зі вмістом 5,2 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.), в перерахунку на повний склад карбідосталі складає 0,3% B, характерно, що саме при такому вмісті бору забезпечується і поміжне зниження (~ на 50 °C) температури спікання сплаву. Разом з тим, як видно з рис.3.27,6 максимальною міцністю на згин

(1712 МПа) відзначається карбідосталь, що не містить добавок Ni<sub>3</sub>B. Очевидно це пов'язано з утворенням в сплавах що містять добавки бориду нікелю, складних боридів і карбоборидів заліза-хрому.

Як видно з рис. 3.27 (а,б), підвищення температури спікання до 1250°С приводить до зростання твердості з 42-64 до 68-75,5 HRA та межі міцності на вигин композитів з 380-850 до 980-1712 МПа.

# 3.6. Дослідження процесу спікання сплавів Fe–35%ФХ800 легованих добавками бориду титану

Добавки TiB<sub>2</sub> вводили у кількості від 0,38–2,2 (%, мас.), що відповідає вмісту титану 0,25-1,5 (%, мас.) в сплаві Fe–35%ФХ800. Дослідження впливу температури спікання при ізотермічній витримці 30 хвилин на густину та об'ємну усадку показало (рис.3.28), що із збільшенням температури спікання від 1100 до 1250°С густина та об'ємна усадка зразків монотонно зростають. Такий хід залежностей є типовим для порошкових матеріалів, спікання яких відбувається спочатку в твердій, а потім за участю рідкої фази.

З підвищенням вмісту легуючої добавки зростання густини та усадки зразків дещо гальмується, що особливо помітно у матеріалах з 1,48 і 2,2% TiB<sub>2</sub>. Це може бути пов'язано з витрачанням компонентів легуючої добавки (Ті та В) на утворення складних Fe-Cr-Ti боридів.

Найвищі значення об'ємної усадки та густини спостерігаються для зразків з 0,74 (%, мас.) ТіВ<sub>2</sub>. Уже при температурах спікання 1100 - 1150°С об'ємна усадка матеріалу даного складу становить 24,9 -32,8%, що в 1,5 раз вище ніж у зразка базового складу. З підвищенням температури спікання до 1200°С вона досягає 34%, що є найвищим значенням серед зразків із усіх наведених сумішей. Це вказує на те, що добавки дібориду титану (бору) приводять до активації ущільнення за рахунок спікання за участю рідкої фази, виникнення якої може відбуватися В результаті утворення легкоплавких евтектик Fe-C-B (T<sub>пл</sub>~1050 <sup>0</sup>C) та γ-Fe-Fe<sub>2</sub>B-TiB<sub>2</sub> (T<sub>пл</sub>~1162 <sup>0</sup>C).

Існування в системах Fe-C-B та Fe-Ti-B таких евтектик підтверджується відповідно дослідженням [114] та фундаментальною роботою [115] міжнародної групи авторів за участю співробітників ІПМ НАН України. Навести кількісні склади цих евтектик і більш точні температури їх утворення, досить складно тому, що маємо справу з багатокомпонентною системою на основі заліза, яка окрім Ti і B включає значну кількість Cr та C, відомості про яку в доступних нам джерелах відсутні.



1- 65Fe-35ФХ800; 2- 64,8Fe-34,8ФХ800-0,38TiB<sub>2</sub>; 3- 64,6Fe-34,6ФХ800-0,74TiB<sub>2</sub>; 4-64,4Fe-34,4ФХ800-1,12TiB<sub>2</sub>; 5- 64,2Fe-34,2ФХ800-1,48TiB<sub>2</sub>; 6- 63,9Fe-33,9ФХ800-2,2TiB<sub>2</sub> (%, мас.)

Рисунок - 3.28 - Влив добавок TiB<sub>2</sub> та температури спікання на об'ємну усадку (а), щільність (б) зразків із композиційного матеріалу Fe- 35% ФХ800

З підвищенням температурити спікання до 1250°С зростання об'ємної усадки і густини зразків дещо уповільнюється, що можна пояснити, утворенням надмірної кількості рідкої фази, тому зразки починають частково деформуватись і втрачати форму, особливо це помітно при вмісті  $TiB_2$  (1,48 - 2,2 %, мас.).

Дослідження впливу температури спікання на твердість (за шкалою HRA) та межу міцності на згин матеріалів Fe-ФХ800-(0,38–2,2%) TiB<sub>2</sub>, показало (рис.3.29), що підвищення температури спікання з 1100 до 1200°C

приводить до підвищення твердості та міцності на згин матеріалів з добавками бориду титану. Подальше підвищенням температури спікання до 1250°С приводить до деякого падіння твердості та міцності на згин композитів, що може бути пов'язано, як з ростом розміру зерен твердої складової (з 8-13 до 15-25 мкм.) так і з втратою форми зразків у результаті утворення надмірної кількості рідкої фази. Максимальні об'ємна усадка, густина (мінімальна пористість) і найкращі поєднання твердості та межі міцності на згин зразків дають підстави стверджувати, що температура спікання в 1200°С є близькою до оптимальної для більшості матеріалів з добавками ТіВ<sub>2</sub>.



1- 65Fe-35ФХ800; 2- 64,8Fe-34,8ФХ800-0,38ТіВ<sub>2</sub>; 3- 64,6Fe-34,6ФХ800-0,74ТіВ<sub>2</sub>; 4-64,4Fe-34,4ФХ800-1,12ТіВ<sub>2</sub>; 5- 64,2Fe-34,2ФХ800-1,48ТіВ<sub>2</sub>; 6- 63,9Fe-33,9ФХ800-2,2ТіВ<sub>2</sub> (%, мас.) Рисунок 3.29 – Влив температури спікання та кількості ТіВ<sub>2</sub> на твердість (а) та межу міцності на вигин (б) матеріалу Fe-35%ФХ800

Електронномікроскопічні дослідження і локальний мікрорентгеноспектральний аналіз матеріалів системи Fe– $\Phi$ X800 легованих TiB<sub>2</sub> показав, що їх структура мікрогетерогенна, багатофазна і складається з світло-сірої, сірої, темно-сірої та чорної фаз. З рис.3.30 видно, що легування добавкою TiB<sub>2</sub> впливає на структуру карбідної фази композиту, особливо це помітно при вмісті TiB<sub>2</sub> 0,74-1,48 (%, мас.) (рис.3.30 *в-д*). Розмір карбідів зменшується від 8-13 до 4-6 мкм. Що пояснюється одночасною дією двох факторів, з однієї сторони бор впливає на зниження температури спікання, а з

іншої добавки титану, сприяють гальмуванню росту зерен. Зі збільшення кількості добавок бориду титану в структурі матеріалу з'являються темносірі фази, розмір яких складає 3-5 мкм. Проте, їх кількість стає значно меншою при вмісті добавки 2,2 (%, мас.). За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 3.8) склад темно-сірих фаз, вказує на те, що це складний залізохромовий карбід типу  $Me_7C_3$ , а сірі фази це карбобориди типу  $Me_3(CB)$ .







Рисунок 3.30 - Електронно-мікроскопічне зображення мікроструктури зразків матеріалів Fe-35% $\Phi$ X800 (a) із добавками TiB<sub>2</sub>0,38(б), 0,74(в), 1,12(г), 1,48(д), 2,2(є) (%, мас.)

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (рис.3.31) вказують на те, що добавки TiB<sub>2</sub> також стимулюють перетворення хромозалізного цементиту Me<sub>3</sub>C в складний залізохромовий карбоборид (бороцементит) типу Me<sub>3</sub>(C,B).



Рисунок - 3.31 – Мікроструктура з точками локального мікрорентгеноспектрального аналізу зразків матеріалів Fe-ФХ800 з добавками TiB<sub>2</sub>0,38(a), 0,74(б), 1,12(в), 1,48(г), 2,2(д) (%, мас.)

Таблиця 3.8 - Результати мікрорентгеноспектрального аналізу складу фаз в карбідосталях Fe- 35ФХ800- (0,38-2,2) ТіВ<sub>2</sub> (%, мас.)

N⁰	Fe	Cr	Ti	С	C+B	Тип фази	
спектра						тверда	металева
1	82.75	17.08		0.17			X17
2	19.78	73.13		7.08		M <sub>3</sub> C	
3	83.97	15.86	0.07	0.08			X16
4	49.72	43.11	0.17		6.98	Me <sub>3</sub> (CB)	
5	21.42	69.67	0.05	8.54		Me <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	
6	33.48	60.92	0.08	5.51		Me <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
7	82.58	17.21	0.07	0.11			X17
8	45.22	47.75	0.1		6.91	Me <sub>3</sub> (CB)	
9	85.91	13.82	0.1	0.14			X14
10	49.61	43.12	0.17		7.08	Me <sub>3</sub> (CB)	
11	83.32	16.39	0.12	0.15			X17
12	46.05	46.89	0.11		6.94	Me <sub>3</sub> (CB)	
13	30.15	60.73	0.09	8.67		Me <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	
14	84.23	15.48	0.16	0.12			X16
15	56.53	36.36	0.2		6.89	Me <sub>3</sub> (CB)	

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз матеріалів на основі системи Fe–35%ФХ800, показав (рис.3.31), що уже введення 0,38% TiB<sub>2</sub> приводить до утворення мікрогетерогенної, багатофазної мікроструктури композиту, яка загалом складається з металевої залізохромової матриці, що містить 14-17% Cr (спектр 3), складних хромозалізних карбідів  $Me_7C_3$ ,  $Me_{23}C_6$  (спектри 5,6) та складного карбобориду  $Me_3(CB)$  (спектр 4). З рис.3.31 видно, що легування добавками 0,38-1,48 (% мас.) TiB<sub>2</sub> забезпечує доволі рівномірний розподіл металевої (спектри 3,7,9,11,14) та твердих (спектри 4,8,10,12,15) фаз і зменшує розмір зерен карбобориду  $Me_3(CB)$  до 4-6 мкм (рис.3.31,6,в,д) порівняно з розмірами зерен цементиту (8-23мкм.) в матеріалі

без TiB<sub>2</sub> (рис.3.31, а,б,в,д ). Це можна пояснити тим, що бор, утворюючи легкоплавкі евтектики Fe-B-C ( $T_{nn.} \sim 1050^{\circ}$ C) та Fe-Fe<sub>2</sub>B-TiB<sub>2</sub> ( $T_{nn.} \sim 1162^{\circ}$ C), знижує температуру рідкофазного спікання композитів на 50°C, що гальмує ріст зерен карбідних та карбоборидних фаз при перекристалізації через рідку фазу.

# 3.7. Рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз карбідосталей

# 3.7.1 Результати аналізу ФХ800 і матеріалу 65% Fe-35% ФХ800

За даними рентгеноструктурного аналізу фазовий склад порошку  $\Phi X800$  представлений двома основними фазами: карбідною у вигляді  $(Cr,Fe)_7C_3$  і твердим розчином хрому в  $\alpha$ -Fe. Крім основної карбідної складової  $(Cr,Fe)_7C_3$ , виявлені лінії слабкої інтенсивності карбідів  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ , а також  $Cr_{23}C_6$  з недостатньою стехіометрією, що очевидно обумовлено частковою заміною хрому на залізо в карбіді  $Cr_{23}C_6$  (рис. 3.32).



Рисунок 3.32 - Дифрактограма порошку високовуглецевого ферохрому ФХ800

На дифрактограмі вихідного порошку ФХ800 дифракційний максимум по d = 2,0321 Å з I = 100, що належить  $(Cr,Fe)_7C_3$  і феритній фазі

розщеплений на дві складові (рис. 3.32). Найбільш інтенсивна лінія з d = 2,0352 належить карбідній фазі (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> з I = 100, істотно розмитий профіль лінії з d = 2,0167 Å належить феритній фазі.

Істотне розмиття рефлексу 110 феритної фази (рис. 3.33) свідчить про її не рівноважний стан, що підтверджується обчисленими значеннями параметрів тонкої структури. Встановлено, що фізичне розширення рефлексу (110) β110=14,5 мрад, дисперсності областей когерентного розсіювання ОКР = 15 нм. Недосконалості кристалічної гратки твердого розчину феритної фази можуть впливати на формування структури (субструктури) і відповідно фізико-механічних властивостей матеріалів, 65Fe-35ФХ800 (%, мас.).



Рисунок 3.33 - Фрагмент дифрактограми порошку ФХ800: 1 карбідна складова; 2 – феритна складова

За результатами фазового аналізу на рентгенограмі (рис.3.34) спеченого при 1250°С композиту 65Fe–35ФХ800 (%, мас.) аустенітна структура представлена всім набором рентгенівських відображень, що належать  $\gamma$ -Fe фазі з параметром елементарної комірки 0,3607 нм. Рефлекси фаз (Cr, Fe)  $_7C_3$  і  $\alpha$ -Fe мають дуже близькі кути відображення, тому на рентгенівському спектрі спеченого зразка вони збігаються. Однак, можна виділити рефлекс (220), за яким розрахований параметр решітки  $\alpha$ -Fe. Значення  $a_{220} = 0,28694$  нм свідчить про утворення твердого розчину на основі  $\alpha$ -Fe.



Рисунок 3.34 - Дифрактограма спеченого при 1250°С зразка складу 65Fe-35ФХ800 (%, мас.)

Рефлекс найвищої інтенсивності може також бути результатом накладення рефлексів (421) складного залізохромового карбіду з гексагональною граткою, і рефлексу (110) α-Fe з кубічною граткою. Перекривна з нею крилами лінія належить аустенітній структурній складовій γ-фазі з атомної площиною (111) і I = 100 (рис. 3.34)

Можна вважати, що в процесі спікання суміші 65Fe-35 $\Phi$ X800 (%, мас.) частина вуглецю, з карбідної фази високовуглецевого ферохрому розчиняєтьсь в γ-Fe утворює аустенітну фазу. Встановлено також, що спечений композит складу 65Fe–35 $\Phi$ X800 (%, мас.) містить домішки карбідів Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (рис. 3.34)

При проведенні аналізу рентгенограми спеченого композиту 65Fe– 35 $\Phi$ X800 (%, мас.) відокремити рефлекси фаз, які накладаються з використанням ряду рефлексів з відповідними кутами відображення не вдалося. Проте можна вважати, що карбідною фазою спеченого порошкового матеріалу є Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> з гексагональною граткою. У невеликій кількості відзначено наявність аустенітної структури  $\gamma$ -Fe з параметром елементарної гратки 03607 нм. Аустенітна фаза композиту формується в результаті взаємодії заліза з компонентами ферохрому  $\Phi$ X800. Зокрема вуглець, що входить до складу ферохрому, є стабілізуючим елементом γ-Fe. Оскільки частина профілю (111) аустенітної фази матриці перекривається лінією (421) ферохрому, тому виділення профілю (111) для обчислення параметрів тонкої структури пов'язано з деякою погрішністю.

Додатково був проведений повнопрофільний аналіз карбідосталі Fe-35% ΦХ800 за методом Рітвельда. Результати індексування рентгенограми (рис. 3.35) однозначно вказує на те, що металева фаза карбідосталі представляє собою ОЦК фазу на основі α-Fe з періодом а=0,2872 нм (тобто, дещо збільшеним, порівняно з чистим залізом за рахунок розчинення хрому).



Рисунок 3.35 – Фрагмент повнопрофільного аналізу за Рітвельдом карбідосталі Fe–35% ФХ800, отриманої спіканням при 1250°С впродовж 30 хв.

Розрахунки параметрів тонкої структури  $\gamma$ -Fe матриці за профілями (111) і (311) виявили дефектність кристалічної гратки аустенітної фази. Так розширення лінії (111) становить,  $\beta_{111} = 4,7$  мрад, ОКР = 29 нм. Профіль (311) характеризується розширенням  $\beta_{311} = 9,17$ мрад, мікродеформацією кристалічної гратки в межах 9,0 \* 10<sup>-2</sup>, щільністю дислокацій  $\rho = 1,7 * 10^{12}$  см<sup>2</sup>.

#### 3.7.2 Матеріали леговані добавками Ni<sub>3</sub>B

З додаванням бориду нікелю Ni<sub>3</sub>B до карбідосталі Fe-35ФХ800 (%, мас.), в залежності від його відсоткового вмісту, в процесі спікання матеріалів утворюється ряд нових боридних фаз заліза і складні сполуки з Cr, Ni, B і C. Подібні включення фаз поряд з дефектністю кристалічної гратки матриці можуть впливати на фізико-механічні та триботехнічні властивості порошкових композиційних матеріалів.

Методами рентгенографії досліджені спечені при 1250°С зразки матеріалів системи Fe-ФХ800-Ni<sub>3</sub>B з вмістом 3,5; 5,2; 6,9 і 8,7 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.) у вихідній шихті. При цьому були проведені розрахунки параметрів тонкої структури за профілями (111) і (311) для зразків матеріалів усіх складів (табл.3.9).

Склад зразків,%(мас.)	Фізи розши прос ліній, [111]	ичне прення філю 3,мрад [311]	ОКР,нм	Щільність дислокацій, р, см <sup>-2</sup>	Мікродеформація, Δа/а*10 <sup>-2</sup>	Параметр гратки,а,нм
65Fe – 35ФХ800	4,7	9,14	29	1,7 *10 <sup>12</sup>	9	0,3607
61,5Fe- 35ФХ800- 3,5Ni <sub>3</sub> B	2,1	-	84	-	-	0,3608
59,8Fe- 35ФХ800 – 5,2Ni <sub>3</sub> B	4,33	16,7	44	5,6*10 <sup>12</sup>	16,21	0,3587
58,1Fe- 35ФХ800 – 6,9Ni <sub>3</sub> B	5,03	17,7	34,8	6,28*10 <sup>12</sup>	17,25	0,36329
56,3Fe- 35ФХ800 - 8,7Ni <sub>3</sub> B	3,3	9,8	56	1,92*10 <sup>12</sup>	9,52	0,3587

Таблиця 3.9 - Вплив добавок Ni<sub>3</sub>B на кількісні характеристики параметрів тонкої структури карбідосталей 65 Fe - 35ФХ800 (%, мас.)

Рентгенофазові і рентгеноструктурні дослідження спечених зразків Fe-ФХ800-Ni<sub>3</sub>B свідчать про утворення гетерогенної структури незалежно від відсоткового вмісту Ni<sub>3</sub>B в вихідній шихті. Основний фазою спечених матеріалів є структура ГЦК, що представляє твердорозчинну аустенітну үфазу.

Аналіз дифрактограм спечених зразків дозволив виявити особливості їх структурного стану. На рис. 3.36 представлена дифрактограма спеченого зразка складу 61,5Fe-35ФХ800-3,5Ni<sub>3</sub>B (%, мас.).



Рисунок 3.36 - Дифрактограма, спеченого зразка матеріалу 61,5Fe-35ФХ800-3,5Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Як видно з рисунку основна фаза композиту представлена аустенітною структурною складовою  $\gamma$ -Fe, з параметром кристалічної гратки 0,3608 нм., а також складним залізо хромовим карбідом. Проте, на рентгенограмі помітно незначну кількість  $\alpha$ -Fe фази, лінії якої практично повністю співпадають з лініями складного залізохромового карбіду (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Зразок матеріалу досить рівноважний. Незначна дефектність кристалічної гратки обумовлена дисперсністю областей когерентного розсіювання. Розширення лінії (311)  $\beta_{311}$  не перевищує еталонного значення, отже, спотворення гратки матриці в межах допустимих величин розрахунку не спостерігається. Однак формується широкий спектр зміцнюючих фаз. Поряд з боридами заліза FeB, що мають ромбоедричну гратку, присутні складні фази невстановленого складу.

Зі збільшенням добавки бориду нікелю до 5,2 (%, мас.) у вихідній шихті матеріалу Fe-ФХ800-Ni<sub>3</sub>B фазовий склад спеченого композиту поповнився, поряд з боридами заліза FeB, боридами заліза з тетрагональною граткою типу Fe<sub>2</sub>B (рис.3.37). При цьому також фіксуються фази складного складу. Основною фазою являється аустенітна структура  $\gamma$ -Fe, з параметром кристалічної гратки рівній 0,3587 нм, а також складний залізохромовий карбід типу (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.



Рисунок 3.37 - Дифрактограма, спеченого зразка матеріалу 59,8Fe-35ФХ800-5,2Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Дифракційна картина композиційного матеріалу 58,1Fe-35ФX800-6,9Ni<sub>3</sub>B (%, мас.) представлена в основному аустенітною γ-Fe фазою, з параметром гратки 0,36329 нм і вуглецевим ферохромом (рис.3.38). Із зміцнюючих фаз присутні борид заліза FeB і складний карбід типу (Fe,Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

За результатами рентгеноструктурного дослідження встановлено, що в металевій фазі композиту відсутнє дроблення блоків мозаїки, однак збільшений параметр гратки до 0,36329 нм (табличний параметр дорівнює 0,3587 нм) свідчить про утворення твердого розчину на основі γ-Fe. Твердорозчинне зміцнення матриці взаємопов'язане з деформацією її

елементарної гратки. Відомо, що при твердо розчинному зміцненні сталей, як правило, поєднуються пластичність і твердість.



Рисунок 3.38 - Дифрактограма, спеченого зразка матеріалу 58,1Fe-35ФХ800-6,9Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Дифракційна картина спеченого композиту 56,3Fe-35ФX800-8,7Ni<sub>3</sub>B (%, мас.) представлена широким спектром фаз і невеликою інтенсивністю ліній вуглецевого ферохрому (рис. 3.39). За результатами рентгенофазового дослідження можна зробити висновок про активну взаємодію заліза і компонентів ферохрому з боридами нікелю Ni<sub>3</sub>B.



Рисунок 3.39 - Дифрактограма, спеченого композита 56,4Fe-35ФX800-8,7Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Основною фазою є аустенітна структурна складова γ-Fe. Параметр кристалічної гратки становить 0,3587 нм, що практично не відрізняється від табличних значень. Проведені рентгеноструктурні дослідження виявили дефектність кристалічної гратки матриці, що обумовлено впливом зміцнюючих фаз.

#### 3.7.3 Матеріали леговані добавками ТіВ<sub>2</sub>

Рентгеноструктурний аналіз спечених зразків матеріалів системи Fe-ФХ800-ТіВ<sub>2</sub>, з різним процентним вмістом легуючої добавки ТіВ<sub>2</sub>, показав, що в процесі спікання формується багатофазовий склад. Основа спеченого композиту представлена феритною матрицею  $\alpha$  - Fe, в невеликій кількості фіксуються  $\gamma$ -Fe, складний залізохромовий карбід, а також ряд карбідів: Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Fe<sub>3</sub>C і титанохромовий борид Cr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>B<sub>2</sub> з гексагональної структурою (рис. 3.40).

При наявності бору в композитах можливе утворення складних карбоборидів.



Рисунок 3.40 - Фазовий склад спечених композитів на основі Fe-35ФХ00 з добавками TiB<sub>2</sub>: a) - 0,38; (%, мас.) – аркуш 1



Рисунок 3.40 – аркуш 2: б) - 0,74; в) - 1,12; г) - 1,48; (%, мас.)



Рисунок 3.40 – аркуш 3: д) - 2,2 (%, мас.)

Порівняльну характеристику наявності в спечених зразках аустенітної структурної складової в залежності від відсоткового вмісту легуючої добавки  $TiB_2$  проводили за інтенсивністю лінії 111 на рентгенограмах відповідних зразків. Як видно з рис.3.40 зміни інтенсивності лінії 111 зі збільшенням легуючої добавки  $TiB_2$  мають немонотонний характер. Обчислені параметри кристалічної гратки феритної і аустенітної складових в зразках також показали немонотонний характер зміни їх величин в залежності від вмісту легуючої добавки (табл. 3.10).

Отже, феритна і аустенітна фази є твердими розчинами на основі заліза, з різною кількістю легуючих елементів, що входять до складу ферохрому. Для α-Fe, очевидно, це хром, для γ-Fe - вуглець. Параметри гратки ОЦК твердого розчину відображають кількість хрому, розчиненого в α-Fe. Зі збільшенням вмісту вуглецю параметр гратки твердого розчину впровадження γ-Fe збільшується.

Так, в процесі спікання композиту 65Fe-35ФX800 (%, мас.) з вмістом у суміші бориду титану 0,38 (%, мас.) параметр гратки феритної фази підвищився з 0,2864 до 0,2873 нм у порівнянні зі спеченим композитом 65Fe-35ФX800 (%, мас.) без добавки ТіВ<sub>2</sub>.

Склад матеріалу, %(мас.)		Параметргратки, а, нм			
			α-		
Fe	ФХ800	TiB <sub>2</sub>	а	ат.д. Cr	γ – Fe
65	35	0	0,2864	0,041	0,3607
64,81	34,8	0,38	0,2873	0,232	0,3600
64,63	34,63	0,74	0,2875	0,53	0,3613
64,44	34,44	1,12	0,2871	0,119	-
64,26	34,26	1,48	0,2839	-	0,3614
63,9	33,9	2,2	0,2867	0,065	0,3594

Таблиця 3.10 - Вплив добавок ТіВ<sub>2</sub> на зміну параметрів ґратки феритної та аустенітної фаз композиту Fe-35ФХ800-(0,38-2,2) ТіВ<sub>2</sub> (%, мас.)

У той час, як параметр гратки аустенітної  $\gamma$ -Fe дещо знизився з 0,3607 до 0,3600 нм, що може вказувати на зниження значень мікротвердості матричної фази (табл. 3.11). З підвищенням вмісту добавки TiB<sub>2</sub> у вихідній суміші до 0,74 (%, мас.) параметр гратки феритної фази збільшився до 0,2875 нм і значно зріс параметр гратки аустенітної  $\gamma$ -Fe до 0,3613 нм, що підтверджується мікротвердістю матричної фази, значення якої збільшилось з 2,8 ГПа (у зразків без добавки) до 5,6 ГПа( з 0,74%, мас. TiB<sub>2</sub>), однак при цьому інтенсивність ліній  $\gamma$ -Fe дещо знизилась (рис.3.40, б). На рентгенограмі спеченого зразка з 1,12 (%, мас.) легуючої добавки TiB<sub>2</sub> інтенсивність ліній  $\gamma$ -Fe дуже слабка, що свідчить про незначну кількість формування аустенітної фази.

Спікання композиту 65Fe-35ФX800 (%, мас.) із вмістом у вихідній суміші 1,48 ТіВ<sub>2</sub> (%, мас.), приводить до різкого збільшення кількості аустенітної  $\gamma$ -Fe фази (у порівняння зі складом з 1,12 ТіВ<sub>2</sub> %, мас.), про що свідчить підвищення інтенсивності ліній аустенітної  $\gamma$ -Fe на рентгенограмі спеченого зразка. Розраховані параметри гратки аустенітної  $\gamma$ -Fe і феритної  $\alpha$ -Fe показали максимальну величину параметра  $\gamma$ -Fe рівну 0,3614 нм, і найменшу величину параметра гратки феритної фази рівну 0,2839 нм.

На рентгенівському спектрі спеченого композиту, що містить 2,2 (%, мас.) добавки ТіВ<sub>2</sub>, нескладно відзначити зниження інтенсивності ліній,

однак досить чітко фіксуються, аустенітна  $\gamma$ -Fe фази. Параметр гратки феритної фази збільшився з 0,2839 нму порівнянні із сумішшю з 1,48TiB<sub>2</sub> (%, мас.) до 0,2867 при 2,2 (%, мас.) легуючої добавки TiB<sub>2</sub>, в той же час спостерігається різке зниження параметра аустенітної  $\gamma$ -Fe до 0,3594 нм, що є найменшим значенням в порівнянні з досліджуваними композитами. Відповідно це впливає і на мікротвердість матричної фази, яка є найменшою серед усіх зразків легованих боридом титану.

За даними фазового складу і кристалічної структури спечених зразків матеріалів системи Fe-ФХ800-TiB<sub>2</sub> можна відзначити, що компоненти легуючої добавки TiB<sub>2</sub> беруть участь у формуванні фазового складу з утворенням складних карбоборидів, а також в процесі легування α-Fe i γ-Fe, що відображено в чисельних значеннях параметрів кристалічної гратки зазначених фаз.

Вміст добавки, % (мас.)	Структурна складова	Мікротвердість, ГПа	
0	металева фаза	2,8	
0	карбідна фаза	10,5	
0,38	металева фаза	4,92	
	карбідна фаза	12,7	
0.74	металева фаза	5,6	
0,74	карбідна фаза	11,46	
1 12	металева фаза	5,26	
1,12	карбідна фаза	13,4	
1,48	металева фаза	5,75	
	карбідна фаза	12,5	
2,2	металева фаза	3,32	
	карбідна фаза	8,31	

Таблиця 3.11 - Мікротвердість матричної та карбідної фаз у матеріалів Fe-35% ФХ800в залежності від вмісті бориду титану

З аналізу параметрів кристалічної гратки спечених композитів (табл.3.10) видно, що добавка 0,38 TiB<sub>2</sub> (%, мас.) обумовлює істотне легування феритної фази хромом з ФХ800 і практично відсутнє розчинення вуглецю в  $\gamma$ -Fe. Найбільша активність TiB<sub>2</sub>, проявляється при вмісті його в

вихідної шихті біля 0,74 (%, мас.), що пояснюється активним розчиненням легуючих елементів як в α-Fe, так і в γ-Fe з утворенням твердих розчинів.

Сплави з 1,12, 1,48, 2,2  $TiB_2$  (%, мас.) характеризуються істотним зниженням розчинення хрому в  $\alpha$ -Fe.

При наявності в шихті 1,48 TiB<sub>2</sub> (%, мас.), легуюча добавка сприяє взаємодії Fe-матриці з вуглецем і з ФХ800 з утворенням  $\gamma$ -Fe фази. Лінії фази  $\gamma$ -Fe на рентгенограмі спеченого сплаву мають найбільшу інтенсивність, а також максимальне значення параметра гратки,  $a_{\gamma} = 0,3614$  нм. Таким чином на відміну від Ni<sub>3</sub>B добавки дібориду титану забезпечують утворення феритної матриці композиту.

#### 3.8 Висновки по розділу

Досліджено структуру, хімічний, фазовий 1. склад і фізикотехнологічні властивості порошку високовуглецевого ферохрому, отриманого механічним подрібненням кускового переробного ферохрому ФХ800. Показано, що майже 73% частинок порошку мають розмір (максимальний діаметр Ферре) 0,5-10 мкм, а 65% з них за коефіцієнтом форми близькі до поліедр. Мас - спектрометричним аналізом виявлено, що порошок по вмісту шкідливих домішок S (0,06%) і Р (0,02%) практично відповідають ГОСТ 4757-91. Також було визначено, що основними структурними і фазовими складовими, як в кусковому так і в порошковому стані ФХ800 є складний карбід (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і твердий розчин вуглецю в хромистому фериті.

2. Досліджено вплив тиску пресування на щільність зразків матеріалів Fe-ФХ800 з різним вмістом високовуглецевого ферохрому. Встановлено, що незалежно від кількості ФХ800 оптимально-прийнятний тиск пресування становить 800 МПа.

3. З'ясовано, що спікання пресовок в інтервалі 1000-1300 <sup>0</sup>С викликає суттєві зміни хімічного і фазового складу карбідної складової композиту, які

описуються серією фазових перетворень:  $M_7C_3 \rightarrow M_3C (1000-1150^0C) \rightarrow M_7C_3$ (1200<sup>0</sup>C)  $\rightarrow M_3C(1250-1300^0C)$ .

4. Досліджено температури спікання кількості вплив та високовуглецевого ферохрому на густину, об'ємну усадку та основні фізикомеханічні властивості композиту Fe-ФХ800. Порівняння усадки та густини сплавів різних складів з різним вмістом ФХ800 показало, що більш повне ущільнення зразків спостерігається у температурному інтервалі 1200-1250°С. Дослідження фізико-механічних властивостей дозволило встановити, що поєднання твердості найкраще та мішності композитів на згин спостерігається при вмісті 35-40 ФХ800 (%, мас.).

5. Досліджено вплив температури спікання на густину, об'ємну усадку, структуру та фазовий склад матеріалів систем хромиста сталь (X13M2,X17H2)-ФХ800 та Fe-ФХ800. Встановлено, що зміна матричної фази несуттєво впливає на густину та об'ємну усадку матеріалів спечених при оптимальних температурах. Структура карбідосталей з твердою складовою із ФХ800 в кількості 35 мас.% змінюється від 2-фазної при використанні залізного порошку до 3-фазної при використанні порошку з добавками хромистих сталей X13M2 і X17H2.

6. Досліджено вплив легуючих добавок Ni<sub>3</sub>B та TiB<sub>2</sub> на температуру спікання, густину, об'ємну усадку, фізико-механічні властивості, структуру та фазовий склад матеріалівFe-35ФХ800 (%, мас.). З'ясовано, що легування базового матеріалу 65Fe-35ФХ800 (%, мас.) борвмісними добавками Ni<sub>3</sub>B та TiB<sub>2</sub> активує процес спікання зразків за рахунок утворення легкоплавких евтектик в системі Fe-Ni-B-C в області температур 1100-1180°C. Досліджено, що зі збільшенням температури спікання від 1100 до 1250°C покращуються властивості матеріалів усіх складів. Найвищі значення густини та відповідно об'ємної усадки спостерігаються при кількості: для зразків легованих боридом титану - 0,74 -1,48 TiB<sub>2</sub> (%, мас.), для зразків легованих боридом нікелю 3,5-5,2 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.). Вивчено мікроструктуру і фазовий склад, матеріалів 65Fe-35ФХ800-(3,5–8,7)Ni<sub>3</sub>B та 65Fe- 35ФХ800-(0,38–2,2)TiB<sub>2</sub> (%, мас.). Показано, що добавки боридів нікелю та титану забезпечують формування багатофазної, мікрогетерогенної структури матричнонаповненого типу, яка складається з хромистої сталі і твердих включень складних залізохромових карбідів типу  $Me_7C_3$  і  $Me_3C$  і карбоборидів типу  $Me_3CB$ . Легування композита добавками  $TiB_2$  в кількості 0,74-1,48 (%, мас.) приводить до подрібнення карбідної фази. Встановлено, що борвмісні добавки значно підвищують мікротвердість матричної та карбідної фаз.

#### РОЗДІЛ 4

# ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ, ТРИБОТЕХНІЧНИХТА КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХРОМИСТИХ КАРБІДОСТАЛЕЙ "Fe–35%ФХ800" З РІЗНИМИ ДОБАВКАМИ

#### 4.1. Механічні властивості карбідосталей

## Матеріали Fe-ФХ800

Для визначення перспективних складів досліджено вплив вмісту високовуглецевого ферохрому у кількості від 25 до 40 (%, мас.) на фізикомеханічні властивості матеріалів на основі системи Fe-ФХ800, спечених при оптимальних температурах. Експерименти показали, що при збільшенні кількості ФХ800 від 25 до 35 (%, мас.) твердість та межа міцності на згин симбатно зростають (рис. 4.1).



Рисунок 4.1 – Вплив вмісту ФХ800 на твердість та межу міцності на згин композиційних матеріалів на основі заліза

Зростання твердості матеріалів, відбувається за рахунок збільшення кількості твердої складової і вторинних карбідів які утворились в результаті

інтенсивної взаємодії високовуглецевого ферохрому із залізною основою при спіканні (рис.3.11, табл.3.2)..

Межа міцності (рис. 4.1) i3 збільшенням на ЗГИН вмісту високовуглецевого ферохрому також монотонно зростає від 1100 МПа при 25 (%, мас.) до 1712 МПа при 35 (%, мас.) ФХ800 з незначним зниженням при 40 (%, мас.) ФХ800 (рис.4.1), що пояснюється суттєвим зменшенням пористості композитів від 7,4 до 2,15% (табл.3.3) і утворенням в результаті спікання в структурі замість заліза хромистої сталі типу Х17, що підтверджується результатами локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис.3.26, а).

Наряду міцністю 3 на згин, важливою характеристикою € тріщиностійкість або в'язкість руйнування, яка є властивістю матеріалу поглинати енергію тріщин, що розвиваються в ньому. В'язкість руйнування тісно пов'язана з показниками міцності та твердості матеріалу, збільшення яких супроводжується зниженням пластичності і тріщиностійкості [116, 117]. Це пояснюється тим, що у високоміцних матеріалів мала енергія, що поглинається у вершині тріщини. Ефект збільшення міцності та твердості суттєво перекривається зниженням пластичності, в результаті чого в'язкість руйнування зменшується.



Рисунок 4.2 - Тріщиностійкість композитів з різним вмістом ФХ800, отриманих при оптимальних температурах спікання

Дослідження залежності в'язкості руйнування від вмісту високовуглецевого ферохрому показало, що як і передбачалось, збільшення кількості твердої складової від 25 до 40 ФХ800 (%, мас.) приводить до зменшення величини тріщиностійкості карбідосталей (рис. 4.2).

З результатів досліджень випливає, що найкраще поєднання механічних властивостей спостерігається при вмісті в композиті 35 ФХ800 (%, мас.), спеченого при температурі 1250°С.

## <u>Матеріали Fe-ФХ800-Ni<sub>3</sub>B</u>

Вплив кількості бориду нікелю на фізико-механічні та триботехнічні властивості досліджували на композиті 65Fe-35ФХ800 (%, мас.).

Дослідження впливу кількості бориду нікелю на фізико-механічні властивості композиту 65Fe-35ФХ800 (%, мас.) показало, що введення легуючої добавки Ni<sub>3</sub>B в кількості 3,5 і 5,2 (%, мас.) активно не впливає на твердість матеріалу 65Fe-35ФХ800 (%, мас.). І лише підвищення вмісту Ni<sub>3</sub>B до 6,9 і 8,7 (%, мас.) приводить до суттєвого зниження твердості композиту (рис.4.3). Такий хід залежності може бути пов'язаний, як зі зміною складу карбідної фази так і зі збільшенням розміру зерен матричного (Fe) компонента (рис. 3.25). Зміна складу карбідної фази підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (3.38, 3.39) відповідно до яких в складі матеріалу з'являється складний карбід (Fe,Ni)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, мікротвердість якого (за рахунок Ni) нижча хромозалізного карбіду (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Відповідно, з підвищенням кількості боридної добавки зменшується мікротвердість карбідної фази композиту від 10,5 ГПа до 5,98 ГПа (табл. 3.7). При цьому середній розмір матричної фази в композитах, легованих Ni<sub>3</sub>B зростає від 9 мкм (рис. 3.25 a) для вихідного складу 65Fe-35ФХ800 (%, мас.) до 12-20 мкм в сплавах з 3,5-8,7% бориду нікелю (3.25 б-д), що також позначається на зниженні твердості.

Межа міцності на згин матеріалів з підвищенням кількості Ni<sub>3</sub>B, монотонно знижується від 1712 до 844 МПа (рис. 4.3). Такий вплив легуючої добавки також пов'язаний зі зміною структури та складу матеріалів. Введення добавок бориду нікелю приводить до зниження температури появи

рідкої фази, що в свою чергу інтенсифікує ріст зерен при спіканні композитів.



Рисунок 4.3 - Вплив кількості добавок Ni<sub>3</sub>B на твердість та межу міцності на вигин карбідосталі на основі 65Fe-35ФХ800 (%, мас.)

В результаті цього мікроструктура сплавів (рис.3.25 г,д) стає більш крупнозернистою, що і приводить до помітного падіння їх межі міцності на згин.

#### <u>Матеріали Fe-ФХ800-ТіВ</u>2

Дослідження впливу добавок бориду титану 0,38-2,2 (%, мас.) на твердість та межу міцності на згин матеріалів Fe-ФХ800-ТіВ<sub>2</sub>, показало що при збільшені кількості добавки до 2,2 (%, мас.) твердість та міцність на згин падають (рис.4.4).

Введення бориду титану в кількості до 1,48 (%, мас.) приводить до деякого підвищення твердості карбідосталей, проте подальше зростання вмісту добавки до 2,2 (%, мас.) приводить до падіння твердості. Дану залежність можна пояснити тим, що в результаті взаємодії бориду титану з компонентами композиту, відбувається утворення складних карбоборидів типу Me<sub>3</sub>CB, а також складних залізохромових карбідів типу Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (рис. 3.31, табл. 3.8), які сприяють підвищенню їх твердості. Легування добавкою

ТіВ<sub>2</sub> в кількості від 0,74 до 1,48 (%, мас.) подрібнює структуру карбідної фази композиту від 8-13 до 4-6 мкм (рис.3.30 в-д), що також сприяє підвищенню твердості композитів системи Fe-ФХ800-ТіВ<sub>2</sub>.

Межа міцності на згин композиту Fe-35%ФХ800 із підвищенням вмісту TiB<sub>2</sub> змінюється за кривою з максимумом при 0,74TiB<sub>2</sub> (%, мас.) після чого подальше збільшення кількості дібориду титану до 2,2 (%, мас.) приводить до її суттєвого падіння (рис. 4.4). Це можна пояснити оптимальним співвідношенням кількості карбідів Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і карбоборидів Me<sub>3</sub>(CB) при 0,74 TiB<sub>2</sub> (%, мас.). З підвищенням кількості добавки від 1,12 до 2,2 (%, мас.) відбувається ріст зерен матричної фази, що пояснюється утворенням значної кількості рідкої фази за рахунок збільшення кількості бору у композиті, що підтверджується результатами електронномікроскопічних досліджень (рис. 3.30 г- $\epsilon$ ) та відповідно приводить до падіння межі міцності на згин карбідосталей.



Рисунок 4.4 - Вплив кількості добавок ТіВ<sub>2</sub> на твердість та межу міцності на згин порошкових матеріалів

#### 4.2. Зносостійкість карбідосталей

#### <u>Матеріали Fe-ФХ800-Ni<sub>3</sub>B</u>

Вплив добавок Ni<sub>3</sub>B на стійкість проти абразивного зношування матеріалів Fe-35 ФХ800 (%, мас.) досліджували в парі з алмазним кругом

АСВ 160/125 за схемою контакту вал (котртіло) – площина (зразок) ( S=0,25-0,3 см<sup>2</sup>). Були дотримані, такі умови випробування: швидкість ковзання -1м/с, нагрузка – 0,5 МПа, шлях тертя – 1 км, при кімнатній температурі на повітрі, без мастила. Експерименти показали (рис. 4.5), що збільшення вмісту добавки Ni<sub>3</sub>В приводить до зниження інтенсивності масового зносу (W<sub>m</sub>) і, до зростання зносостійкості (1/I<sub>л</sub>) композитів від 5,1 до 7,25-12,2 км/мм. Підвищення зносостійкості пояснюється додатковим утворенням в структурі композиту боридів заліза Fe<sub>2</sub>B, FeB і Cr<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>B, що підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу (3.36-3.39) та можливим деформаційним перетворенням аустеніту матриці в мартенсит, під дією абразивних зерен, що як відомо збільшує абразивну стійкість сталей. Що підтверджується підвищенням твердості на поверхні карбідосталей після абразивного зношування від 68-69 до 73-74 HRA.



Рисунок 4.5 - Вплив добавок Ni<sub>3</sub>B на інтенсивність масового W<sub>m</sub> (мг/км) зношування та зносостійкість 1/Іл (км/мм) матеріалів системи Fe-ФХ800- Ni<sub>3</sub>B

Максимальна зносостійкість (12,2км/мм) спостерігається для матеріалу 58,1Fe-35%ФХ800-6,9Ni<sub>3</sub>B (%, мас.), що в 2,4 рази перевищує зносостійкість матеріалу без легуючої добавки.

Зростання зносостійкості може бути обумовлено збільшенням кількості складних карбідів, а також присутністю карбоборидів заліза-хрому в матеріалах, легованих боридами нікелю, які армують і захищають металеву матрицю від абразивного зносу та підвищенням мікротвердості матриці від 2,8 ГПа (у матеріалах без добавки) до 3,65-3,85 ГПа (у матеріалах легованих боридом нікелю) (табл. 3.7). Добавки бориду нікелю до матеріалу Fe-35 $\Phi$ X800 (%, мас.) також приводять до зменшення розмірів зерен твердих включень від 8-12мкм до 3-7мкм (рис.3.25), що сприяє підвищенню адгезійної міцності утримування їх матрицею. Додатковим підтвердженням цієї залежності є результати оптичної профілометрії поверхонь зразків карбідосталей після випробувань на абразивний знос в 2D- і 3D-зображеннях (рис. 4.6).

За результатами 3D-профілометрії (рис. 4.6) чітко видно ознаки абразивного зношування, основним процесом якого є мікрорізання складових матеріалів алмазними зернами, на рисунку, спостерігаються сліди пластичної деформації бічних поверхонь борозенок, а також локальні викришування твердих частинок, розмір яких становить 5-10 мкм.



а, б – 65Fe–35ФХ800; в,г – 61,5Fe–35ФХ800–3,5Ni<sub>3</sub>B; (%, мас.)

Рисунок 4.6 - Зображення топографії поверхонь зношування 2D- (а, в) і 3D-профілів (б, г) зразків матеріалів Fe-35% ФХ800 з добавками Ni<sub>3</sub>B – аркуш 1



д, e – 59,8Fe–35ФX800–5,2Ni<sub>3</sub>B;ж, з – 58,1Fe–35ФX800–6,9Ni<sub>3</sub>B; и, й – 56,3Fe–35ФX800– 8,7Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Рисунок 4.6 – аркуш 2 - Зображення топографії поверхонь зношування 2D- (д, ж, і) і 3D-профілів (е, з, й) зразків матеріалів Fe-35% ФХ800 з добавками Ni<sub>3</sub>B

Параметри шорсткості поверхонь, такі як максимальна висота піку Rp, максимальна глибина долини профілю Rv, максимальна висота профілю Rz, а також середнє арифметичне відхилення профілю Ra, наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 Параметри шорсткості поверхонь порошкових матеріалів Fe-35ФХ800- (3.5-8,7)Ni<sub>3</sub>B (%, мас.) після абразивного зносу

	Параметри шорсткості зношених поверхонь, мкм				
Склад матеріалу, /ю(мас.)	R <sub>a</sub>	R <sub>z</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>v</sub>	
65Fe-35ΦX800	1,86	0,813	3,356	-0,68	
61,5 Fe–35ФХ800– 3,5Ni <sub>3</sub> B	0,62	1,044	0,56	-3,62	
59,8Fe-35ΦX800-5,2Ni <sub>3</sub> B	1,65	1,094	1,9	-0,827	
58,1Fe-35ΦX800-6,9Ni <sub>3</sub> B	0,44	0,78	0,85	-0,64	
56,3Fe-35ΦX800-8,7Ni <sub>3</sub> B	0,51	0,49	0,26	-1,9	

#### <u>Матеріали Fe-ФХ800-ТіВ</u>2

Окрім бориду нікелю Ni<sub>3</sub>B досліджували вплив добавок TiB<sub>2</sub> на стійкість проти абразивного зношування матеріалів Fe-35ФХ800 (%, мас.) при обробці їх закріпленими частинками алмазного круга ACB 160/125 та при терті по сталі ШХ15 за схемою контакту вал (контртіло) - площина(зразок) ( S=0,25-0,3 см<sup>2</sup>). Випробування проводили за таких умов тертя: швидкість ковзання - 1м/с, нагрузка – 0,5 МПа, шлях тертя – 1 км, тертя при кімнатній температурі на повітрі, без мастила.

Результати досліджень показали (рис. 4.7), що добавка бориду титану підвищує стійкість проти абразивного зношування та зносостійкість при терті по контртілу зі сталі ШХ15 карбідосталі 65Fe-  $35\Phi$ X800 (%, мас.). Підвищення кількості добавки TiB<sub>2</sub> від 0,38 до 1,48 (%, мас.) приводить до зниження масового (Ім) від 36,94 до 14,8 мг/км та підвищення зносостійкості (1/Іл) карбідосталей від 5,1 до 12,6 км/мм при зношуванні частинками алмазного круга. Це можна пояснити утворенням складного карбобориду (рис. 3.31, табл. 3.8) типу Ме<sub>3</sub>(CB), що сприяє підвищенню твердості і зносостійкості композитів.



Рисунок 4.7 - Вплив кількості добавок ТіВ<sub>2</sub> на масове W<sub>m</sub> (мг/км) зношування і зносостійкість матеріалів системи Fe-ФХ800-ТіВ<sub>2</sub> закріпленими абразивними частинками алмазного кругу

Проте, подальше збільшення кількості легуючої добавки до 2,2 (%, мас.) вже приводить до зростання, як масового (від 14,8 до 20,8 мг/км) так і лінійного, (від 0,079 до 0,141 мм/км) зносу зразків, що може бути пов'язано з формуванням більш грубозернистої структури (рис.  $3.30 \epsilon$ ) і виділенням на межах зерен Me<sub>3</sub>(CB) евтектичних прошарків, які чітко видні на мікроструктурі композиту (рис.3.31 d).

Результати оптичної профілометрії поверхонь зразків карбідосталей після випробувань на абразивний знос в 2D- і 3D-зображеннях приведені на (рис. 4.8).

Як видно з рис.4.8 на зношених поверхнях спостерігаються зони із частково викришеними карбідними зернами. На рис. 4.8, є,й добре помітні сліди пластичної деформації, а також на зображених поверхнях присутні заглиблення, які утворились внаслідок мікрорізання складових матеріалу алмазними зернами.



а,б-65Fe- 35ФХ800; в,г - 64,8Fe-34,8ФХ800 - 0,38TiB<sub>2</sub>; (%, мас.)

Рисунок 4.8 - Зображення топографії поверхонь після абразивного зношування в 2D- (а, в) і 3D-профілях (б, г) зразків матеріалів Fe-35% ФХ800 з легуючими добавками – аркуш 1



д, є - 64,6Fe- 34,6 ФХ800 – 0,74TiB<sub>2</sub>; ж, з - 64,4Fe- 34,4ФХ800 – 1,12TiB<sub>2</sub>; и, і - 64,2Fe- 34,2 ФХ800 – 1,48TiB<sub>2</sub>; ї,й - 63,9Fe- 33,9ФХ800 – 2,2TiB<sub>2</sub>;(%, мас.)

Рисунок 4.8 – аркуш 2 - Зображення топографії поверхонь після абразивного зношування в 2D- (д, ж, и, ї) і 3D-профілях (є, з, і, й) зразків матеріалів Fe-35% ФХ800 з легуючими добавками

Таблиця 4.2. - Параметри шорсткості поверхонь порошкових матеріалів Fe-35ФХ800- (0,38-2,2) TiB<sub>2</sub> (%, мас.) після абразивного зносу

Склад матеріалу, %(мас.)	Параметри шорсткості зношених поверхонь мкм			
	R <sub>a</sub>	R <sub>z</sub>	R <sub>p</sub>	$R_v$
1	2	3	4	5
65Fe-35ΦX800	1,86	0,813	3,356	-0,68
64,81 Fe-34,81 ФХ800–0,38 TiB <sub>2</sub>	0,91	3,56	2,19	-5,07

2 3 4 5 1 64,63Fe-34,63 0,76 1,39 0,68 -3,06 ΦX800–0,74 TiB<sub>2</sub> 64,44Fe-34,44 2,018 9,64 3,27 -11,8 ΦX800-1,12 TiB<sub>2</sub> 64,26Fe-34,26 1,17 1,09 2,68 -0,85  $\Phi$ X800–1,48TiB<sub>2</sub> 63.9Fe-33.9 0,72 0,91 0,52 -1,69 ΦX800-2,2TiB<sub>2</sub>

Продовження таблиці 4.2

Враховуючи, карбідосталі ЩО застосовують для виготовлення зносостійких конструкційних деталей і деталей вузлів тертя працюючих без мастила було досліджено вплив добавок бориду титану 0,38-2,2 (%, мас.) на зносостійкість зразків карбідосталі Fe-35% ФХ800 при сухому терті по контртілу зі сталі ШХ15 (рис. 4.9). Добавки бориду титану знижують масовий (від 4 до 1,9 мг/км) та підвищують зносостійкість (від 25,2 до 44,8 км/мм) композитів. При триботехнічних дослідженнях було визначено масовий знос контртіла ШХ15, який становий 6,2-7,1 мг/км. Окрім того доведено, що добавки бориду титану у кількості 0,38-2,2 (%, мас.) за рахунок утворення складних карбоборидів титану-хрому (табл. 3.8) знижують коефіцієнт сухого тертя композиту по сталі ШХ15 від 0,49 до 0,38 (рис. 4.10).



масовий знос карбідосталей легованих різною кількістю ТіВ<sub>2</sub>
2- масовий знос контртіла зі сталі ШХ15


Рисунок 4.9 - Вплив кількості добавок ТіВ<sub>2</sub> на масове W<sub>m</sub> (мг/км) зношування (*a*) і зносостійкість (км/мм) (б) матеріалів системи Fe-ФХ800-ТіВ<sub>2</sub> при терті по сталі ШХ15



Рисунок 4.10 - Вплив кількості добавок ТіВ<sub>2</sub> на коефіцієнт тертя контр тілу зі сталі ШХ15 матеріалів системи Fe-ФХ800-ТіВ<sub>2</sub>

На рис.4.11 зображена топографія зношених поверхонь карбідосталей і параметри шорсткості поверхонь (табл. 4.3) порошкових матеріалів Fe-35% ФХ800- (0,38-2,2)% (мас.)TiB<sub>2</sub>.

Із рисунків видно, що в процесі сухого тертя по сталі ШХ15 спостерігаються викришування та виривання твердих зерен, що найбільш помітно у зразках без TiB<sub>2</sub>, а також при мінімальному (0,38 %, мас.) та максимальному (2,2 %, мас.) вмісті TiB<sub>2</sub> (рис.4.11 *б, г, й*), де видні локальні глибокі лунки.



Рисунок 4.11 - Зображення топографії поверхонь після зношування по сталі ШХ15 2D- (а, в, д, ж, и,ї) і 3D-профілів (б, г, є, з, і, й) зразків матеріалів Fe-35% ФХ800 з легуючими добавками

Зерна, що видаляються із матриці при цьому виконують роль незакріпленого абразиву та інтенсифікують зношування пари тертя, а це в першу чергу призводить до зростання видаляємого мікроб`єму матеріалу контртіла і відповідно до його зношування, з інтенсивністю 6,2-7,1 мг/км.

Таблиця 4.3 - Параметри шорсткості поверхонь порошкових матеріалів Fe-35ФХ800- (0,38-2,2) (%, мас.)ТіВ<sub>2</sub> після зносу по сталі ШХ15

Склад матеріалу, %(мас.)	Параметри шорсткості зношених поверхонь, мкм					
( )	R <sub>a</sub>	R <sub>z</sub>	R <sub>p</sub>	$R_v$		
65Fe-35ФХ800	0,67	1,42	1,32	-2,09		
64,81 Fe-34,81 ФХ800–0,38 TiB <sub>2</sub>	0,34	1,32	0,79	-2,45		
64,63Fe–34,63 ΦX800–0,74 TiB <sub>2</sub>	0,70	1,6	1,3	-2,2		
64,44Fe–34,44 ΦX800–1,12 TiB <sub>2</sub>	0,43	1,48	0,94	-2,02		
64,26Fe-34,26 ФХ800–1,48TiB <sub>2</sub>	0,48	1,83	1,01	-2,9		
63,9Fe-33,9 ΦX800-2,2TiB <sub>2</sub>	0,57	2,26	1,87	-2,97		

## 4.3. Корозійна стійкість карбідосталей

Корозійна стійкість карбідосталей в значній мірі залежить від вмісту хрому в твердому розчині фериту або аустеніту. Відомо, що корозійна стійкість та окалиностійкість сталей забезпечується лише в тому випадку, коли в твердому розчині міститься не менше 7,5–8% Сг. Враховуючи, що при охолодженні карбідосталі після спікання із твердого розчину виділяються карбіди хрому типу (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> та (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, стальна зв'язка, для забезпечення високої корозійної стійкості, повинна містити 18–19 % Сг [105,118-120]. Наявність в них неметалевих включень та пористість знижує корозійну стійкість матеріалів [121]. Корозійні середовища для дослідження обирали, виходячи з літературних даних по корозійній стійкості вихідних

компонентів матеріалів та можливих сферах їх застосування. Як свідчать [121, 122], нержавіючі сталі мають високу стійкість в розчинах NaCl (до 22%), NaOH (до 65%) та HNO<sub>3</sub> (до 68%) при кімнатній температурі. Як відомо [123, 124], карбідні добавки зменшують корозійну стійкість сталей.

Досліджували корозійну стійкість матеріалів в 3%-му розчині NaCl, 30%-му розчині NaOH та 20%-му розчині HNO<sub>3</sub> при кімнатній температурі за прискореним методом.

#### <u>Матеріали хромиста сталь-ФХ800</u>

Дослідження корозійної стійкості матеріалів на основі хромистих сталей X17H2 та X13M2 з добавками 35ФX800 (%, мас.), показали, що їх корозійна стійкість у вказаних середовищах відповідає 4, 5 балу (табл. 4.4). Тобто, матеріали на основі заліза і хромистих сталей з добавками 35(%, мас.) високовуглецевого ферохрому мають практично однакову стійкість проти корозії. Це пояснюється тим, що при температурах спікання 1200-1250°C взаємодія хромозалізного карбіду з основою приводить до утворення хромистої сталі типу X17 з достатньо високим вмістом хрому (рис.3.26 а)

Г							
Склад, (%, мас.)	Корозійні властивості						
	30%-ний NaOH		3 %-ний NaCl		20%-ний НNO <sub>3</sub>		
	Mac.)	П, мм/рік	Бал*	П, мм/рік	Бал	П, мм/рік	Бал
ſ	65Fe-35ΦX800	0,081	5	0,0602	5	0,0387	4
	35ФХ800- 65Х17Н2	0,0367	4	0,0774	5	0,0357	4
	35ФХ800- 65Х13М2	0,0768	5	0,0395	4	0,0346	4

Таблиця 4.4 - Корозійна стійкість спечених карбідосталей

## <u>Матеріали Fe-ФХ800-Ni<sub>3</sub>B</u>

Вивчена корозійна стійкість матеріалів легованих добавками бориду нікелю (3,5, 5,2, 6,9, 8,7) (%, мас.) в 3%-му розчині NaCl, 30%-му розчині

NaOH та 20%-му розчині HNO<sub>3</sub> при кімнатній температурі за прискореним методам. Результати досліджень приведені в табл. 4.5.

	Корозійні властивості						
Склад, (%, мас.)	30%–ний NaOH		3 %-ний NaCl		20%–ний HNO <sub>3</sub>		
	П, мм/рік	Бал*	П, мм/рік	Бал	П, мм/рік	Бал	
65Fe-35ΦX800	0,081	5	0,0602	5	0,0387	4	
35ФХ800-	0,0738	5	0,0759	5	0,0407	4	
61,5Fe-3,5Ni <sub>3</sub> B							
35ФХ800- 59.8Fe-5.2Ni <sub>2</sub> B	0,0006	1	0,0715	4	0,1104	5	
<u>35ФХ800-</u> 58,1Fe-6,9Ni <sub>3</sub> B	0,0005	1	0,0356	4	0,0343	4	
35ФХ800- 56,3Fe-8,7Ni <sub>3</sub> B	0,0317	4	0,0371	4	0,0377	4	

Таблиця 4.5 – Корозійна стійкість карбідосталай системи 65Fe– 35ФХ800 легованих добавками 3,5-8,7 Ni<sub>3</sub>B (%, мас.)

Як видно з табл. в 30%-му розчині NaOH найбільшу корозійну стійкість показали матеріали леговані 5,2 та 6,9 (%, мас.) бориду нікелю, що відповідає балу 1 (повністю стійкі). Отримані результати можна пояснити підвищеною густиною зразків даних матеріалів, яка становить 7,3-7,4 г/см<sup>3</sup> (рис.3.23), а також тим, що нікель, як аустенітоутворюючий елемент збільшує розчинність вуглецю (карбідів хрому) в аустеніті, що призводить до збільшення вмісту хрому в твердому розчині і покращує корозійні стійкість сплаву.

Стійкість проти корозії карбідосталі легованої боридом нікелю в 20%– му розчині HNO<sub>3</sub>, і в 3% розчині NaCl відповідає 4-5 балу (стійкі).

## <u>Матеріали Fe-ФХ800-ТіВ2</u>

Корозійна стійкість матеріалів системи 65Fe–35ФХ800 (%, мас.) легованих різною кількістю бориду титану (0,38-2,2%, мас.) в 3%-му розчині NaCl, 30%-му розчині NaOH та 20%-му розчині HNO<sub>3</sub> при кімнатній температурі наведена в табл.4.6.

Таблиця 4.6 - Корозійна стійкість карбідосталей системи 65Fe– 35ФХ800 легованих добавками 0,38-2,2 TiB<sub>2</sub> (%, мас.)

	Корозійні властивості						
Склад, (%, мас.)	30%-ний		3 %-ний		20%-ний НNO <sub>3</sub>		
	NaOH		NaCl				
	П,	Бал*	П,	Бал	П, мм/рік	Бал	
	мм/рік	Dall	мм/рік				
65Fe-35ΦX800	0,081	5	0,0602	5	0,0387	4	
34,8ФХ800-							
64,8Fe-	0,0685	5	0,1369	6	0,0664	5	
0,38TiB <sub>2</sub>							
34,63ФХ800-							
64,63Fe-	0,0435	4	0,0871	5	0,0871	5	
0,74TiB <sub>2</sub>							
34,44ФХ800-							
64,44Fe-	0,0668	5	0,1339	6	0,0669	5	
$1,12$ TiB $_2$							
34,2ФХ800-							
64,2Fe-	0,0005	1	0,0918	5	0,0008	1	
1,48TiB <sub>2</sub>							
33,9 ФХ800-	0.0007	1	0.0760	5	0.0760	5	
63,9Fe-2,2 TiB <sub>2</sub>	0,0007	1	0,0760	5	0,0760	3	

З таблиці 4.4 видно, що зі збільшення кількості добавки ТіВ<sub>2</sub> з 1,48 до 2,2 (%, мас.) значно покращується корозійна стійкість матеріалів у 30%-ному NaOH, та у 20%-ний HNO3. В 30%-му розчині NaOH найкращу корозійну стійкість мають зразки з 1,48 та 2,2 (%, мас.) ТіВ<sub>2</sub>, що мають 1-бал стійкості (повністю стійкі). Така поведінка композитів, легованих добавками TiB<sub>2</sub>, може обумовлюватись присутністю в їх складі до 2% Ті, який розчиняючись аустеніті i фериті. ЩО підтверджено результатами локального В рентгеноспектрального аналізу (табл. 3.8), підвищує корозійну стійкість карбідосталей.

Порівняння результатів легування добавками  $Ni_3B$  і  $TiB_2$  вказує на те, що більш ефективний вплив на формування дрібнозернистої структури і підвищення фізико-механічних, трибологічних і функціональних властивостей хромистих карбідосталей 65Fe—35ФХ800 (%, мас.) оказує застосування дибориду титану в кількості 0,75-1,5 (%, мас.).

### 4.4 Висновки по розділу

1. Результати досліджень основних фізико-механічних властивостей карбідосталей, показали що збільшення кількості ФХ800 від 10-40 (%, мас.), приводить до підвищення твердості і межі міцності на вигин, але збільшення вмісту ФХ800 понад 35 (%, мас.) вже викликає падіння міцності на вигин. Це вказує на те, що оптимальна кількість високовуглецевого ферохрому при якій спостерігається найкраще поєднання твердості та межі міцності на вигин карбідосталі на основі заліза складає 35 (%, мас.). При порівнянні композиційних матеріалів на основі хромистих сталей та на основі заліза з 35 ФХ800 (%, мас.), встановлено, що зміна складу матричної фази із заліза на хромисті сталі Х13М2 і Х17Н2 не впливає на фізико-механічні властивості композитів, що вказує на економічну та практичну доцільність використання залізної основи замість готових хромистих сталей для їх отримання.

2. Досліджено вплив борвмісних добавок (Ni<sub>3</sub>B та TiB<sub>2</sub>) на фізикомеханічні властивості композитів. Доведено, що підвищення добавок бориду нікелю до 6,9-8,7 (%, мас.) приводить до зниження твердості та межі міцності на згин. Добавки бориду титану у кількості 0,38-1,48 (%, мас.) приводять до деякого підвищення твердості та помітного зростання міцності на вигин карбідосталей. Проте подальше підвищення борвмісної добавки до 2,2 (%, мас.)TiB<sub>2</sub> є недоцільним так, як приводить до зниження фізико-механічних властивостей композиту.

3. Дослідження впливу добавок (Ni<sub>3</sub>B та TiB<sub>2</sub>) на стійкість проти абразивного зношування, алмазним кругом показали, що збільшення вмісту легуючої добавки (Ni<sub>3</sub>B) приводить до зниження інтенсивності масового (Iм) і лінійного (I<sub>л</sub>) зносу матеріалу Fe-35ФХ800 (%, мас.) і, відповідно, до зростання зносостійкості (1/I<sub>л</sub>) від 5,1 до 7,25-12,2 км/мм. Результати досліджень засвідчують, що добавка бориду титану також підвищує стійкість при терті по сталі ШХ15 карбідосталі 65Fe-35ФХ800 (%, мас.). Показано, що підвищення кількості добавки TiB<sub>2</sub> від 0,38 до 1,48 (%, мас.) приводить до зниження масового (I<sub>м</sub>) від 36,94 до 14,8 мг/км та лінійного(I<sub>л</sub>) від 0,197 до 0,079 мм/км зносу карбідосталей при абразивному зношуванні частинками алмазного кругу. Проте подальше збільшення кількості легуючої добавки до 2,2%(мас.) вже приводить до підвищення масового (від 14,8 до 20,8 мг/км) та лінійного (від 0,079 до 0,141 мм/км) абразивного зносу зразків.

Дослідження впливу добавок бориду титану 0,38-2,2 (%, мас.) на зносостійкість карбідосталі Fe-35ФХ800 (%, мас.) при терті по контртілу зі сталі ШХ15, показало, що добавки бориду титану знижують масовий (від 4 до 1,9 мг/км) та лінійний (від 0,0397 до 0,022 мм/км) знос композитів, та приводять до масового зносу контртіла ШХ15, який становий 6,2-7,1 мг/км, і сприяють зниженню коефіцієнту тертя від 0,49 до 0,38.

4. Дослідження корозійної стійкості хромистих карбідосталей показало, що збільшення добавок бориду нікелю у кількості 5,2-6,9 (%, мас.) приводять до значного покращення їх корозійної стійкості в 30%–му розчині NaOH і відповідають 1 балу стійкості (повністю стійкий). Встановлено, що добавки бориду титану у кількості 1,48 (%, мас.) покращують стійкість матеріалів до корозії в 30%–му розчині NaOH та у 20%–ний HNO<sub>3</sub> (бал стійкості 1).

#### РОЗДІЛ 5

# ДОСЛІДНО–ПРОМИСЛОВА ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ 3 КАРБІДОСТАЛІ

#### 5.1. Характеристика виробу і технологічної схеми

Сплави «залізо–ФХ800» з вмістом високо вуглецевого ферохрому 35% (мас.) мають наряду з високою твердістю і зносостійкістю підвищенні характеристики міцності. Таке сполучення властивостей дозволяє рекомендувати їх для виготовлення деталей, що працюють в умовах ударно– абразивного зношування, зокрема для зміцнення молотків кормодробарок.

Дроблення і подрібнення в технології виробництва комбікормів є однією із важливіших операцій, оскільки крупність частинок і рівномірність подрібнення окремих компонентів визначає ефективність використання тваринами поживних речовин, що містяться в вихідній сировині. В молоткових дробарках сільськогосподарського застосування матеріал подрібнюється шляхом багатократної ударної дії молотків ї їх стирання при проходженні в середовищі пухкого рухомого шару. В найбільш складних умовах роботи знаходяться молотки, в яких при експлуатації швидко зношуються кутові грані. Тому для подрібнення зерна і м'яких продуктів застосовують тонкі молотки (товщиною 2-3 мм), а для стеблових кормів – молотки товщиною 6-8 мм.

В промисловості для виготовлення молотків, використовуються низьколеговані вуглецеві сталі 35ХГСА, 30ХГА, 35ХГС та 65Г. Досвід експлуатації молоткових дробарок свідчить, про те що гострі грані молотків, в залежності від виду культури, яка переробляється і часу роботи, зношується неоднаково. Найбільший знос спостерігається при дробленні ячменю, гороху, трав'яної муки і мінеральних добавок. Зношений молоток повертають на 180° для спрацювання всіх чотирьох кутових граней. Молотки не повинні мати тріщини, розшарувань, задирок і іржі.

Тому підвищення терміну служби і продуктивності кормодробарок визначається насамперед зносостійкістю молотків і має важливе значення при розробці нових типів дробарного і подрібнюючого устаткування для кормо виробництва. Для вирішення цієї актуальної проблеми були запропоновані нові матеріали.

Молотком є сталевий корпус, робочі грані якого армовані, шляхом електрозварювання в середовищі вуглекислого газу, вставками із зносокорозійностійкого матеріалу Fe–35 ФХ800 (%, мас.).

На рисунку 5.1 представлена запропонована на основі проведених досліджень технологічна схема виготовлення зносокорозійних "вставок" в молотки кормодробарок. Для одержання яких обрані порошки заліза і високо вуглецевого ферохрому, характеристика яких представлена в таблиці 2.1.



Рисунок 5.1 - Технологічна схема виготовлення зносокорозійностійких "вставок" в молотки кормодробарок Експлуатаційні випробування молотків проводили в лабораторії кормоприготування ВП НУБІП України "Агрономічна дослідна станція" на установці БМК–1(рис. 5.2) при помелі фуражного зерна (вівса, пшениці, сої, ячменю) засміченої якості. Одночасно з молотками, армованими вставками ізFe–35 ФХ800 (%, мас.), випробовували молотки з базового матеріалу — з термообробленої сталі 65Г.



Рисунок 5.2 - Установка для приготування кормів БМК-1

Зносостійкість молотків визначали по зміні їх маси. Випробування показали, що експериментальні молотки, армовані вставками з хромистої карбідосталі в 2,5-3,0 рази довговічніші за серійні. Наробіток на одну грань серійного молотка зі сталі 65Г до граничного зношування складає 105 тон, а експериментального -300 тон. При цьому відмічено покращення якості подрібнення кормів і зменшення оперативної трудомісткості при технічному обслуговуванні кормоприготувальних машин.

Поєднання високої міцності з достатньою твердістю і зносостійкістю дозволяє рекомендувати сплави типу Fe–35 ФХ800 (%, мас.) для армування молотків кормодробарок.

Перспективність використання сплавів Fe–35 ФХ800 (%, мас.) для цих цілей визначається також тим, що вони в своєму складі практично не містять

відносно дефіцитних матеріалів. Це робить такі сплави дешевшими і доступнішими для сільгоспмашинобудування.



Рисунок 5.3 - Молоток дробарки БМК–1 зі вставками із карбідосталі Fe–35 ФХ800 (%, мас.) привареними електрозварюванням (до випробовувань; після виробничих випробовувань)

За результатами випробувань молотки, армовані зварними вставками із сплаву Fe–35 ФХ800 (%, мас.), рекомендовані до промислового використання у складі дробарок БМК–1.

Таким чином, сплави типу "залізо-високовуглецевий ферохром", завдяки високій твердості, стійкості і зварюваності зі сталлю, можуть ефективно використовуватись для зміцнення, відновлення і підвищення терміну служби деталей машин, механізмів і технологічного устаткування, що працюють в умовах абразивного зношування і корозійноактивних середовищах (додаток 1).

### 5.2. Висновки до розділу

За результатамивипробувань, які проводились на дослідногосподарському підприємстві при Національному університеті біоресурсів і природокористування України, молотки, армовані зварними вставками із сплаву Fe–35%(мас.) ФХ800, показали підвищення терміну роботи в 2,5–3 рази вище за серійні молотки із сталі 65Г і рекомендовані до виробничого використання у складі дробарок БМК-1.

#### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На основі узагальнення результатів аналітичних і експериментальних досліджень, особливостей фазо-структуроутворення, вивчення основних фізико-механічних, триботехнічних та корозійних властивостей вирішено актуальне науково-технічне завдання — створення нових порошкових, економно легованих зносокорозійностійких карбідосталей на основі системи залізо (хромиста сталь)-високовуглецевий (ФХ800) ферохром для деталей працюючих в умовах абразивного зношування і корозійноактивних середовищ.

1. З використанням проекцій поверхонь ліквідуса і солідуса та ізотермічних перерізів діаграми стану Fe-Cr-C вперше побудовано політермічний переріз через ( $Cr_{0.81}Fe_{0.19}$ )<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Fe цієї діаграми. Встановлено існування широких областей двофазних рівноваг  $\gamma$ +(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> та  $\alpha$ +(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> перспективних для створення зносостійких композиційних матеріалів класу карбідосталей і найбільш вірогідні температури появи в них рідкої фази та інтервалів температур спікання при різному вмісті заліза.

2. Вперше за результатами комплексного дослідження процесів фазоструктуроутворення з'ясовано механізм взаємодії частинок порошку високовуглецевого ферохрому з залізною матрицею. Встановлено, що спікання пресовок суміші 65Fe-35ФХ800 (%, мас.) в інтервалі температур 1000-1300 °С протягом 30 хв. приводить до суттєвих змін хімічного і фазового складу твердої і металевої складових композиту, які описуються серією карбідних перетворень:  $M_7C_3 \rightarrow M_3C$  (1000-1150 °C)  $\rightarrow M_7C_3$  (1200 °C) → M<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (1250-1300 °C). Додаткова механоактивація і рідкофазне спікання порошкової шихти забезпечують утворення на основі заліза нової фази, яка за хімічним складом близька до хромистої сталі Х17 і являє собою корзійностійку металеву матрицю композиту. Це вказує на економічну і технологічну доцільність використання дешевого залізного порошку замість готових порошків хромистих сталей.

3. Досліджено вплив легуючих добавок Ni<sub>3</sub>B і TiB<sub>2</sub> на температуру спікання, структуроутворення, фізико-механічні і функціональні властивості матеріалів системи Fe-35ФХ800 (%, мас.). Встановлено, що введення в шихту базового матеріалу 65Fe-35ФХ800 (%, мас.) борвмісних присадок, за рахунок утворення легкоплавких евтектик на основі заліза знижує температуру спікання пресовок композитів на 50°С. Використання вказаних добавок забезпечує багатофазної, мікрогетерогенної формування структури композиту матрично-наповненого типу, яка складається з хромистої сталі, подвійних залізохромових карбідів M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>C і складних карбоборидів типу Ме<sub>3</sub>(СВ). Показано, що введення в базовий склад композиту 3,5-5,2Ni<sub>3</sub>B (%, мас.) не впливає на твердість, але з підвищенням вмісту легуючої добавки до 6,9-8,7 (%, мас.) спостерігається зниження твердості з 75,5 до 68 HRA і суттєве падіння межі міцності на згин у вивченому діапазоні концентрацій бориду нікелю. На відміну від Ni<sub>3</sub>B добавки дибориду титану в межах 0,38-0,74 (%, мас.) забезпечують, при деякому підвищенні твердості, зростання на 10-13 % межі міцності на згин композиту 65Fe-35ФX800 (%, мас.).

4. Вивчено вплив добавок  $Ni_3B$  і  $TiB_2$  на стійкість композитів проти зношування закріпленими частинками алмазного кругу і в умовах сухого тертя в парі зі сталлю ШХ15. Встановлено що збільшення вмісту  $Ni_3B$  з 3,5 до 6,9 (%, мас.) і добавок  $TiB_2$  в межах від 0,38-1,48 (%, мас.) приводить до зниження інтенсивності абразивного масового зносу з 37 до 17,5 і з 14,8 мг/км відповідно і до зростання зносостійкості композитів в 2-2,5 рази.

Присадки TiB<sub>2</sub> в інтервалі 0,38-2,2 (%, мас.) зменшують інтенсивність масового зношування при сухому терті композиту по контртілу зі сталі ШХ15, твердістю 50-55 HRC, з 4,9 до 1,9 мг/км і знижують коефіцієнт тертя від 0,49 до 0,38.

5. Дослідження корозійної стійкості в розчинах хлориду натрію, лугу і кислоти показало, що введення 1,48-2,2% добавок бориду титану і 5,2-6,9 (% мас.) бориду нікелю значно підвищує стійкість карбідосталей в 30%-му розчині NaOH і 20%-му розчині HNO<sub>3</sub>, що відповідає 1 балу (повністю

стійкі) за десятибальною шкалою. В 3%-му розчині NaCl, композити леговані боридними добавками продемонстрували практично однакову корозійну стійкість 4,5 бал (стійкі) з хромистою карбідосталлю 65Fe-35ФХ800 (%, мас.).

6. Дослідно-виробничі випробування молотків, армованих вставками із нової хромистої карбідосталі на ВП НУБІП України «Агрономічна дослідна станція» пілвишення зносостійкості робочих показали органів кормодробарки в 2,5-3 рази порівняно з серійними молотками із загартованої сталі 65Г. Результати випробувань вказують на доцільність використання порошкової економно легованої хромистої карбідосталі для зміцнення і підвищення довговічності швидкозношуваних деталей машин і механізмів працюючих абразивного зношування, В умовах сухого тертя i корозійноактивних середовищ.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bondar A., Ivanchenko V., Kozlov A., Tedenac I.-C. Carbon– Chromium–Iron. Landolt – Börnstein, Numerical Date and Functional Relationships in Science and Technology. ed. by W. Martinsen. New Series. Group IV: Physical Chemistry. – Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic date Criticall Evaluated. Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2007. Vol. 11D2. P. 1–55.

Khvan A. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system / A.
 Khvan, B. Hallstedt, C. Broeckmann. // Calphad. – 2014. – №46. – p. 24–33.

3. Jackson R. S. The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system / R. S. Jackson. // Journal of Iron and Steel Institute. – 1970. – Vol. 208. - p. 63–67.

4. Yilmaz S. O. Wear behavior of gas tungsten arc deposited FeCrC, FeCrSi, and WCo coatings on AISI 1018 steel / S. O. Yilmaz. // Surface and Coating Technology. - 2005. - Vol. 194. - p. 175–183.

5. Lu B. Corrosion and wear resistance of chrome white irons - A correlation to their composition and microstructure / B. Lu, J. Luo, S. Chiovelli. // Metallurgical and Materials Transactions. - 2006. - Vol. 37. - P. 3029–3038.

Lin C. The effects of additive elements on the microstructure characteristics and mechanical properties of Cr-Fe-C hard-facing alloys / C. Lin, C. M. Chang, J. H. Chen, W. Wu. // Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - Vol. 498. - P. 30–36.

7. Liu H. N. Abrasion resistance of high Cr cast irons at an elevated temperature / H. N. Liu, M. Sakamoto, M. Nomura, K. Ogi. // Wear. - 2001. - Vol. 250. - P. 71–75.

8. Llewellyn R. J. Scouring erosion resistance of metallic materials used in slurry pump service / R. J. Llewellyn, S. K. Yick, K. F. Dolmanb. // Wear. -2004. - Vol. 256. - P. 592–599. 9. Wu X. Effect of titanium on the morphology of primary M7C3carbides in hypereutectic high chromium white iron / X. Wu, J. D. Xing, H. G. Fu, X. H. Zhi. // Materials Science and Engineering A. - 2007. - Vol. 457. - P. 180–185.

10. Hanlon D. N. The rolling/sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature / D. N. Hanlon, W. M. Rainforth, C. M. Sellars. // Wear. - 1999. - Vol. 225–229. P. 587–599.

11. Tang X. H. Microstructure of high (45 wt. %) chromium cast irons and their resistances to wear and corrosion / X. H. Tang. - Wear. - 2011. - Vol. 271. - P. 1426–1431.

12. Lin C. M. Effect of carbon content on solidification behaviors and morphological characteristics of the constituent phases in Cr-Fe-C alloys / C. M. Lin, H. H. Lai, J. C. Kuo, W. Wu. // Materials Characterization. - 2011. - Vol. 62. - P. 1124–1133.

Mridha S. Intermetallic Coating Produced By TIG Surface Melting /
 S. Mridha, H. S. Ong, L. S. Poh, P. Cheang. // Journal and Materials Processing
 Technology. - 2001. - Vol. 113. - P. 516–520.

14. Buytoz S. Microstructural and microhardness characteristics of gas tungsten are synthesized Fe-Cr-C coating on AISI 4340 / S. Buytoz, M. M. Yildirim, H. Eren. // Materials Letters. - 2005. - Vol. 59. - P. 607–614.

15. Zeng C. Corrosion of Ni-Ti alloys in the molten (Li,K)2CO3 eutectic mixture / C. L. Zeng, W. T. Wu. // Corrosion Science. - 2002. - Vol. 44. - P. 1–12.

Andersson J.-O. A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C system /
 J.-O. Andersson. // Metall. Mater. Trans. A. - 1988. - Vol. 19A. - P. 627-636.

17. Jellinghaus W. Das System Eisen-Kohlenstoff and die Verteilung des Croms zwischen Ferrit und Sondercarbiden / W. Jellinghaus, H. Keller // Arch. Eisenhuettenwes. - 1972. - Bd. 43, Nr. 4. – p. 319-328.

Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: справ. 2-е изд. / Г. В.
 Самсонов, И. М. Винницкий. - М.: Металлургия. - 1976. - 560 с.

Сорокин В. Г. Марочник сталей и сплавов / В.Г.Сорокин, А. В.
 Волосникова, С. А. Ваткин и др.; под общей ред. В. Г. Сорокина. - М.:
 Машиностроение. - 1989. - 640 с.

20. Тихонович В.И. Разработка новых литых износостойких железохромуглеродистых сплавов для машиностроения за счет управления их структурным состоянием: автореферат на соискание уч. степени доктора технических наук. – Киев. – 1993. – 35 с.

21. Bedolla-Jacuinde A. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16% chromium white iron / A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, J.G. Quezada, C. Maldonado. // Materials Science and Engineering A. – 2005. – Vol. 398. - p. 297–308.

22. Wang Q. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe-Cr-C hardfacing alloys / Q. Wang, X. Li. // WELDING JOURNAL. – 2010. – p.133.

23. Qi X. Effects of vanadium additive on structure property and tribological performance of high chromium cast iron hardfacing metal / X. Qi, Zh. Jia, Q. Yang, Yu. Yang. // Surface & Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – p. 5510–5514.

24. ZHOU Y. F. Effect of titanium content on microstructure and wear resistance of Fe-Cr-C hardfacing layers / Y. F. ZHOU, Y. L. YANG, D. LI, J. YANG. // Welding Journal. – 2012. - 229-p.

25. LIU H. Microstructure and properties of Fe-Cr-C hardfacing alloys reinforced with TiC-NbC / H. LIU, Zh. SONG, Q. CAO. // Journal of iron and steel research, International. – 2016. – p. 276-280.

26. Yüksel N. Effects of ferroboron and ferrochromium powder addition on abrasive wear resistance of Fe-Based hardfacing coatings / N. Yüksel, S. Sahin. // Mechanical testing and microstructural investigation. - 2014. - Vol. 56.

27. Trotsan A. I. Modification of iron- carbon melts dispersible powders / A.I. Trotsan, I.L. Brodersky, V.V. Kaverinsky. - Saarbrucken: International

Publishing Hous "LAP Lambert Academic Publishing. GmbH&Co KGu., 2012. – 182 p.

28. Радомысельский И.Д. Конструкционные порошковые материалы / И.Д. Радомысельский, Г.Г. Сердюк, Н.И. Щербань.- К.: Техника, 1985.-152с.

29. Маслюк В.А. Спекание, структурообразование и свойства порошковых материалов системы карбид хрома – железо / В.А. Маслюк, В.Н. Клименко, Ю.В. Самброс // Порошковая металлургия. - 1986. - №8. - с. 39-44.

30. Маслюк В.А. Структура та властивості порошкових матеріалів композиції залізо – високовуглецевий ферохром / В.А. Маслюк, А.А. Бондар, В.Б. Курась // Порошкова металургія. – 2013. - №5/6. – с.66-74.

31. Федорченко И. М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И.М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысельский и др.: Отв. ред. И. М. Федорченко. – К.: Наук. думк., 1985. – 624 с.

32. Клименко В. Н. Механические свойства износостойких высокохромистых порошковых материалов с гетерогенной структурой / В. Н. Клименко, С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова // Порошковая металлургия. - 1996. –№ 11/12. –С.61–67.

33. Дорофеев Ю.Г. Высокомарганцовистая металлокерамическая сталь / Ю.Г. Дорофеев, П. Т. Жердицкий, В.А. Колесников // Порошковая металургія. - 1970. – № 11. – С. 28–31.

34. Лякишев Н.П. Борсодержащие стали и сплавы / Н.П. Лякишев,
Ю.А. Плинер, С.И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.

35. Напара-Волгіна С.Г. Фізико-механічні властивості та структура порошкових вуглецевих сталей з бором / С.Г. Напара-Волгіна, Г.А. Баглюк, В.К. Кудь, Д.О.Бахонський // Металознавство та обробка металів. – 2009. -№2. – с.11-19.

36. Цобкалло С.О. Технология изготовления и свойства спеченных нержавеющих сталей и сплавов, легированных карбидом бора / С.О.

Цобкалло, В.Ф. Ткаченко, В.В. Летуновский // Спеченные конструкционные материалы. - 1974. – С. 98–103.

 37. Гуляев А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – Москва: Металлургия, 1986. – 544 с.

38. Спиридонова И. М. Структура и свойства борсодержащих железных гранул для наплавки / И. М. Спиридонова, Е. В. Суховая, В. Ф. Бутенко // Порошковая металлургия. – 1993. – № 2. – С. 45–49.

39. Ткаченко В. Ф. Особенности структуры и механические свойства спеченных материалов Fe–B4C / В. Ф. Ткаченко, Ю. И. Коган // Порошковая металлургия. – 1978. – № 5. – С. 69–74.

40. Ткаченко В. Ф. Конструкционные спеченные материалы из порошковой смеси железо-карбид бора / В. Ф. Ткаченко, Ю. И. Коган, В. А. Ковальчук // Конструкционные материалы. – 1978. – С. 30–34.

41. Машков А. К. Получение железоборидных кокилей методом пропитки / А. К. Машков, В. В. Черниенко // Совершенствование технологии и оборудования литейного производства. - 1975. – С. 101–105.

42. Mal M.K. Steel-bonded carbides as as engeneering materials / M.K.
Mal, S.E. Tarkan // Int. J. Refract and Hard Metals. - 1985. - Vol 4. - №1. - P. 2126.

43. Robisch T. Steel-bonded carbides now offer hardenable wear resistans overlays / T. Robisch, M. Mal, S. Tarkan // Mod. Dev. Powder Met. - 1981. – Vol. 14. – P. 467–483.

44. Кулешевская З. М. Использование безвольфрамовых твердых сплавов в черной металлургии / З. М. Кулешевская // Металлургия. - 1985. – №12. – С. 39–40.

45. Эйдук О. Н. Свойства без вольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана со стальной связкой / О. Н. Эйдук, О. Я. Липкес, В. И, Малкеров // Структура и свойства твердых сплавов: Науч. тр. ВНИИТСЮ. – М.: Металлургия. - 1983. – С. 40–41.

46. Косолапова Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.

47. Кюбарсепп Я.П. Карбиды и материалы на их основе / Кюбарсепп Я.П., Вальдма Л.Э. – К.: АН УССР, 1983. – с.61-65.

48. Напара-Волгина С.Г. Процессы структурообразования при спекании гетерофазных материалов на основе нержавеющих сталей / С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова, А.А. Мамонова, В.П. Дзегановский // Порошковая металлургия. – 1997. - №1/2. – 103-111; №9/10. – с. 109-115.

49. Маслюк В.А. Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами / В.А. Маслюк, С.Г. Напара-Волгина // Порошковая металлургия. – 1999. - №9/10. – с. 108-114.

50. Драчинский А.С. Структура и свойства высокопрочных композиционных материалов на основе стареющих железоникелевых сталей / А.С. Драчинский, В.А. Маслюк, Ю.И. Самсонов // Порошковая металлургия. – 2007. - № 7/8. –с. 28-34.

51. Напара-Волгина С.Г. Механические, трибетехнические и коррозионные свойства спеченной нержавеющей стали аустенитного класса марки X23H18 с присадками карбида хрома / С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова, В.К. Кудь // Порошковая металлургия. – 1998. - №9/10. - С.93-97.

52. Напара-Волгина С.Г. Коррозионные и триботехнические свойства материалов на основе нержавеющей стали марки X18H15 с присадками MoS<sub>2</sub> и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> / С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова, А.К. Скуратовский // Порошковая металлургия. – 1999. - №1/2. – с. 62-68.

53. Маслюк В.А. Спеченные композиты на основе нержавеющих сталей / В.А. Маслюк, С.Г. Напара-Волгина, В.К. Кудь // Порошковая металлургия. – 2000. - №11/12. – с.33-38.

54. Маслюк В.А. Горячештампованные износостойкие порошковые материалы на основе нержавеющих сталей аустенитного класса / В.А. Маслюк, С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова // Порошковая металлургия. – 2006. - №1/2. – с.26-35.

55. Яковенко Р.В. Особенности взаимодействия карбида хрома с матрицей из стали X13M2 / Р.В. Яковенко, В.А. Маслюк, А.А. Мамонова, А.Н. Грипачевский, Н.И. Денисенко // Порошковая металлургия. – 2013. - №11/12. - С.42-50.

56. Яковенко Р.В. Растворение карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в стали X17H2 при спекании / Р.В. Яковенко, В.А. Маслюк, А.Н. Грипачевский, В.Б. Деймонтович // Порошковая металлургия. – 2011. - №3/4. - С.75-83.

57. Власюк Р. 3. Растворение карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в железной матрице / Р. 3. Власюк. В. Б. Деймонтович, А. А. Мамонова // Порошковая металлургия - 1981. - № 10. - С. 26-30.

58. Маслюк В. А. Порошковые твердые сплавы и хромистые карбидостали на основе системы Cr-Fe-C / В. А. Маслюк, Р. В. Яковенко, О. А. Потажевская // Порошковая металлургия. – 2013. – № 1/2. – С. 60–74.

59. Яковенко Р. В. Закономірності фазо- і структуроутворення та властивості порошкових зносокорозійностійких матеріалів "хромиста сталь– Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>" конструкційного призначення : дис. канд. техн. наук : 05.16.06 / Яковенко Роман Володимирович – Київ, 2011. – 162 с.

60. Шевченко О.М. Створення хромової карбідосталі з підвищеною зносостійкістю / О.М. Шевченко, О.І. Буженець, Г.О. Максимова, Г.М. Молчановська // Современные проблемы физического материаловедения: Сб. научн. тр. — К.: ІПМ НАН України, 2012. — Вип. 21. — С. 200-210.

61. Шевченко О.М. Особливості структури карбідосталі із зміцненням карбідами хрому, що утворюються при гарячому пресуванні / О.М. Шевченко // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр. — К.: ІПМ НАН України, 2015. — Вип. 21. — С. 68-74.

62. Шевченко О.М. Електронно-мікроскопічні дослідження хромової карбідосталі / О.М. Шевченко, Г.О. Максимова // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр. — К.: ІПМ НАН України, 2014. — Вип. 20. — С. 179-184.

63. Косторнов А. Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов / А. Г. Косторнов. – Киев: Наук. думка, 2002. – 571 с.

64. Винокур Б.В. Технологические и эксплуатационные характеристики высокохромистой износостойкости стали / Б.В. Винокур, С. Е. Кондратюк, Г. Г. Луценко, Л. Л. Литвиненко // Новые технологии и материалы в тяжелом машиностроении.– Киев: ИЭС им. Патона.–1987.– С. 40–46.

65. Крагельский И. В. Трение и износ / И. В. Крагельский. – М.: Машиностроение, 1968.–479с.

66. Дгебуадзе Т.Т. Исследование механизма изнашивания композиционных материалов / Т.Т. Дгебуадзе, В.В. Полотай // Порошковые триботехнические материалы. – 1982.– С. 15–16.

67. Гуревич Ю.Г. Карбидостали / Ю.Г. Гуревич, В.К. Нарва, Н.Р. Фраге – М.: Металлургия, 1988. – 144 с.

68. Баглюк Г.А. Порошковые износостойкие материалы на основе железа. Материалы, полученные спеканием и пропиткой / Г.А. Баглюк, Л.А. Позняк // Порошковая металлургия, 2001. – № 2001. – № 1/2. – С. 44–53.

69. Клименко В. Н. Установка для исследования процесса спекания тугоплавких материалов / В. Н. Клименко, В. А. Маслюк, Е. М. Петрова, В. М. Иванченко // Порошковая металлургия. - 1981. - № 11.-С. 102-105.

70. Радомысельский И. Д., Клименко В. Н. Твердые сплавы из порошков карбида хрома и чугунка / И. Д. Радомысельский, В. Н. Клименко // Информационный листок. – Киев, 1961. – № 12. - С. 34–39.

71. Кюбарсепп Я. П. Твердые сплавы со стальной связкой / Я. П. Кюбарсепп – Таллин: Валгус-ТТУ, 1991. – 164 с.

72. Клименко В. Н. Спекание, структурообразование и свойства порошковых материалов системы карбид хрома–железо / В. Н. Клименко, В. А. Маслюк, Ю. В. Самброс // Порошковая металлургия. – 1986. – № 8. – С. 39–44.

73. Львовский М. М. Исследование процесса легирования порошковых конструкционных материалов углеродистым феррохромом / М.
М. Львовский // Спеченные конструкционные материалы. - 1974. – С. 115–121.

74. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин. – М.: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2001. – 428 с.

75. Бабич Б.Н. Металлические порошки и порошковые материалы:
справочник / Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов. – М.: ЭКОМЕТ, 2005.
– 520 с.

76. Баглюк Г.А. Особливості структури гарячештампованої карбідосталі «швидкорізальна сталь – карбід титану» / Г.А. Баглюк, І.Д. Мартюхін, Т.М. Павлиго // Порошковая металлургия. – 2009. - № 1/2.- с.46-51.

77. А.Д. Удосконалення процесів Зайченко електророзрядної обробки шихти та іскроплазмового спікання для отримання високозносостійких карбідосталей : автореферат дис.. на здобуття наукового ступеня канд. Техн.. наук – спеціальність 05.16.06. «Порошкова металургія і композиційні матеріали». – Київ, 2015. – 24 с.

78. Сизоненко О.Н. Особенности электророзрядной обработки смесей на основе порошков Fe и Ti различного состава / О.Н. Сизоненко, Н.С. Присташ, Э.И. Тафтай и др. // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2013. – Вип. 6. – с. 104-111.

79. Сизоненко О.Н. Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций состава Fe-Ti-C и Fe-Ti-B-C на изменение их электрического сопротивления / О.Н. Сизоненко, Н.С. Присташ // Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. – Серия «Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия». – Электрические контакты и электроды. К.: ИПМ НАНУ, 2014. – с. 129-133.

80. Kang S.-J. L. Sintering. Densification, grain growth and microstructure / S.-J. L. Kang – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 265 p.

81. Григорьев Е.Г. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков: учебное пособие / Е.Г. Григорьев, Б.А. Калин. – М.: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2008. – 152 с.

Бабич, Б. Н. Металлические порошки и порошковые материалы:
 справочник / Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов. – М.: ЭКОМЕТ,
 2005. – 520 с.

83. Присташ Н.С. Влияние скорости нагрева в процессе искроплазменного спекания на кинетику уплотнения, структурообразование и свойства материалов системы Fe-Ti-C-(B) / Н.С. Присташ, О.Н. Сизоненко, А.Д. Зайченко // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. — 2016. — № 1(9). — С. 107-112.

84. Курец В.И. Электроимпульсная дезинтеграция материалов / В.И.
Курец, А.Ф. Усов, В.А. Цукерман. – Апатиты: Изд. Кольского науч. Центра
РАН, 2002. – 324 с.

85. Сизоненко О.Н. Влияние высоковольтного электрического разряда на изменение композиции поверхности дисперсных порошков 60Fe-50 TiC и свойств спеченных материалов / О.Н. Сизоненко и др. // Вест. НТУ «Харьков. политехн. Ин—т»; сб. науч. тр.: Техника и электрофизика высоких напряжений. – 2009. - № 39. – с. 177-184.

86. Сизоненко О.Н. Особенности структурных и физико-химических превращений, инициируемых высоковольтными электрическими разрядами в композиции порошков Fe—Ti—C / О.Н. Сизоненко, Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, Э.И. Тафтай, Е.В. Липян, А.С. Торпаков, А.Д. Зайченко, А.А. Жданов, Н.С. Присташ // Электрические контакты и электроды. — К.: ИПМ НАН України, 2012.

87. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. – М.: «Металлургия», 1967. – 799с.

Кольдштейн М.И. Специальные стали. Учебник для вузов / М.И.
 Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

 Кюбарсепп Я.П., Аренсбургер Д.С. Изучение условий размола порошковых смесей карбид титана – железо стальными шарами / Я.П. Кюбарсепп, Д.С. Аренсбургер //Порошковая металлургия. - 1984. – №7. – С. 4–8.

90. Ивенсен В.А. Исследование мокрого размола твердосплавных /
В.А. Ивенсен, Н.В. Баранова, С.С. Лосева и др. – Сборник ВНИИТС. - 1959. –
№1. –С. 7–40.

91. ГОСТ 9391-80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. – Взамен ГОСТ 9391-67; Введ.01.01.83. –М.: Изд-во стандартов, 1985. –12с.

92. Хоменко А. И. Программа автоматизации микроструктурного анализа материалов / А. И. Хоменко, Е. В. Хоменко // Порошковая металлургия, 2007. – №1/2. – С. 122–127.

93. Чернявский К. С. Стереология в металловедении / К. С. Чернявский – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.

94. Цикунов Н.С. Пакет программ для обработки результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа методом ZAF на мини-ЭВМ / Цикунов Н.С., Батырев В.А., Грипачевский А.Н. – Киев, 1981.– 40 с. (препринт / Институт металлофизики АН УССР: 81.16).

95. Электронно-зондовый микроанализ / пер. с англ. С.Г. Конникова,
 А.Ф. Сидорова под ред. И.Б. Боровского. – М.: Мир, 1974. – 260 с.

96. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник / Л.И. Миркин – М.: Машиностроение, 1979.– 132с.

97. Pearson W.B. Hand-book of lattice spacing and structures of metals and alloys / Pearson W.B. - New York: Pergamon. – 1967. – Vol.2. – 1146 p.

98. Курочкін В.Д. Мас-спектри жевріючого розряду при масспектрометричному аналізі високолегованих сталей / В.Д. Курочкін // Порошкова металургія. - 2008. - №3/4. – с.114-122.

99. Кочержинский, Ю.А. Аппарат для ДТА с термопарным датчиком до 2200 °C / Ю.А. Кочержинский, Е.А. Шишкин, В.И. Василенко // Диаграммы состояния металлических систем: зб. тр. – М.: Наука. – 1971. – С. 245–249.

100. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений / О.Н. Касандрова, В.В. Лебедев. – М.: Наука, 1970. – 140 с.

Маслюк В.А. Структура та властивості порошкових матеріалів композиції залізо – високовуглецевий ферохром / В.А. Маслюк, А.А. Бондар, В.Б. Курась та ін. // Порошкова металургія. – 2013. - №5/6. – с.66-74.

102. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков – М.: Металлургия, 1970. – 371 с.

103. Маслюк В.А. Структура, физико-механические и триботехнические свойства порошковых материалов железовысокоуглеродистый феррохром, легированных добавками Ni<sub>3</sub>B/ B.A. Маслюк, Е.С. Караимчук, М.И. Подопригора и др.// Порошковая металлургия .- 2018.- №3/4.- с.62-70.

104. Верховлюк А.М. Взаимодействие жидких и твердых фаз в металлургических процессах / А.М. Верховлюк – К.: Наукова думка, 2014, - 168 с.

105. Чапорова И.Н. Структура спеченных твердых сплавов / И.Н. Чапорова, К.С. Чернявский – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.

106. Бондар А.А. Фазовые равновесия в системе Cr-Ni-C и их использование для разработки физико-химических принципов создания твердых сплавов на основе карбида хрома / А.А. Бондар, В.А. Маслюк, Т.Я. Великанова, А.В. Грыцив // Порошковая металлургия. – 1997. – №5/6. – С. 13–24.

107. Чепелева В.П. Формирование структуры карбидохромового сплава эвтектического типа при спекании / В.П. Чепелева // Порошковая металлургия. - 1982. – №8. – С. 55–59.

108. Rivlin, V.G. Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. 14. Critical Review of Constitution of Carbon-Cromium-Iron and Carbon-Iron-Manganese Systems / V.G. Rivlin // Int. Met. – 1984. - Rev., 29(4). – p. 299-327.

109. Raynor, G.V. "C-Cr-Fe", Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys / G.V. Raynor, V.G. Rivlin // Institute of Metals, London. – 1988. – p. 143-156.

110. Hillert, M. A Thermodynamic Assessment of the C-Cr-Fe-Ni System /
M. Hillert, C. Qui // Metall. Trans. A. – 1991. – Vol. 22A (10). – p. 2187-2198.

111. Hino, M. Thermodynamic estimation on the reduction behavior of iron-chromium or with carbon / M. Hino, K.-I. Higuchi, T. Nagasaka, Ya S. Ban // Metall. Mater. Trans. B. – 1998. – Vol. 29B. – p. 351-360.

112. Bungardt, K. Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen–
Chrom–Kohlenstoff / K. Bungardt, E. Kunze, E. Horn // Arch. Eisenhüttenwesen.
– 1958. – Vol. 29(3). P. 193-203.

113. Маслюк В.А. Вплив добавок хромистих сталей і бориду нікелю на структуру та властивості порошкових композиційних матеріалів залізо – високовуглецевий ферохром ФХ800 / В.А. Маслюк, Я.А. Ситник, М.І. Підопригора, Р.В. Яковенко. – Порошковая металлургия. – 2015. - №5/6. – с.52-59.

114. Туров Ю. В. Структурообразование при спекании порошковой композиции железо-карбид бора / Ю. В. Туров, Б. М. Хусид, Л. Г. Ворошин // Порошковая металлургия. - 1991. -№ 6. - С. 25-31.

115. Witusiewicz V.T. Experimental study and thermodynamic remodelling of the constituent binaries and ternary B-Fe-Ti system / V.T. Witusiewicz , A.A. Bondar , U. Hecht , A. Theofilatos, N.I. Tsyganenko, S.V. Utkin, I.B. Tikhonova. // Journal of Alloys and Compounds. - 2019. - Vol. 800. -P. 419–449. 116. Москвичев В.В. Трещиностойкость и механические свойства конструкционных материалов технических систем / В.В. Москвичев, Н.А. Махутов, А.П. Черняев и др. – Н.: Наука, 2002. – 334 с.

117. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения / Г. П. Черепанов. – М.: Наука, 1974. – 640 с.

118. Кюбарсепп Я.П. Абразивная износостойкость карбидосталей / Я.П. Кюбарсепп, Л.Є. Вальдма // Труды Таллиннского политехнического инта. - 1976. – №407. – С.33–44.

119. Гуревич Ю.Г. Коррозионная стойкость карбидостали / Ю.Г. Гуревич, Т.А. Дудорова и др. // Курганский машиностроительный институт. – 1994. – С.11.

120. Nagro Louis A. Corrosion resistant composition for wear product / L. A. Nagro: Пат. 5358545 США, МКИ c22, c29/06; Carmet Co. – № 57220; опубл.25.10.94.

121. Дзенеладзе Ж.И. Порошковая металлургия сталей и сплавов /
Ж.И. Дзенеладзе, Р.П. Щеголева, Л.С. Голубева, Е.М. Рабинович, Б.А. Борок.
– М.: Металлургия, 1978. – 264 с.

122. Рачев Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова : Пер с болг. / Перевод Нейковского С.И.; с редакцией и с предисл. Н.И. Исаев. – М.: Мир, 1982. – 520 с.

123. Напара-Волгина С.Г. Механические, триботехнические и коррозионные свойства спеченной нержавеющей стали аустенитного класса марки X23H18 с присадками карбида хрома / С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова, В.К. Кудь и др. // Порошкова металургія. - 1998. – № 9/10. – С.93–97.

124. Напара-Волгина С.Г. Коррозионные и триботехнические свойства / С.Г. Напара-Волгина, Л.Н. Орлова, А.К. Скуратовский // Порошковая металургія. - 1999. – № 1/2. – С.62–68.

додатки

### Додаток 1

BATBEPAR VIO» України екторятим HAH М.Солонін DPA 2019p.

АКТ Про впровадження результатів наукової розробки

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Агронсувна

осльдна стани

33441837

Директор ВП НУБІП України «Агрономічна дослідна станція»

2pygus

Ю.О.Росамаха

2019 p.

Цей акт складено про проведення на виробничій базі ВП НУБІП України «Агрономічна дослідна станція» дослідно-виробничих випробовувань молотків кормоподрібнюючої установки БМК-1, армованих вставками із порошкової карбідосталі на основі системи X17-(Cr,Fe)7C3 (експериментальні молотки конструкції і виготовлення IПМ ім. І.М.Францевича НАН України) у відповідності до теми III-25-17(Ц) «Фізикотехнологічні основи процесів структуроутворення при синтезі високодисперсних порошкових систем і отримання з їх використанням залізовуглецевих ливарних сплавів та спечених композитів з підвищеним рівнем механічних та функціональних властивостей» (державний реєстраційний № 0117U000251).

Представник ВП НУБІП України «Агрономічна дослідна станція»: пров. інж. з трудомістких процесів П.О. Максак.

Представник ВП НУБІП України «Немішаївський агротехнічний коледж»: к.т.н., доц. М.І.Денисенко.

Представники ІПМ ім. І.М.Францевича НАН України: д.т.н., проф. В.А. Маслюк, м.н.с. Є.С. Караїмчук склали цей акт про те, що розроблена в ІПМ НАН України нова (патент №128532 від 25.09.18 р.) порошкова карбідосталь застосована для зміцнення молотків кормодробарки БМК-1. Вставки з карбідосталі закріпляли на сталевому (65Г) корпусі молотка електрозварюванням у вуглекислому газі. Твердість експериментальних вставок становила 55 – 58 HRC, ударна в'язкість 60 кдж/м<sup>2</sup>, міцність на вигин 1945 МПа. Серійні молотки зі сталі 65Г товщиною 5 мм., загартовані СВЧ (h1,2-2,0мм.) твердістю 52-56 HRC випробовувались разом з експериментальними в одному роторі у лабораторії кормоприготування ВП НУБІП України «Агрономічна дослідна станція» на установці БМК-1. За період випробовувань з 09.09.2019 по 16.12.2019 р., при подрібненні фуражного зерна пшениці, вівса, сої, ячменю, кукурудзи, засміченої якості перероблено 300 тон продукції.

Випробовування показали, що експериментальні молотки, армовані вставками з хромистої карбідосталі в 2,5 – 3,0 рази довговічніші за серійні. Наробіток на одну грань серійного молотка зі сталі 65Г до граничного зношування складає 105 тон, а експериментального – 300 тон. При цьому відмічено покращення якості подрібнення кормів і зменшення оперативної трудомісткості при технічному обслуговуванні кормоприготувальних машин.

Від ВП НУБІП України «Агрономіцна дослідна станція» П.О.Максак all

Від ВП НУБІП України «Немішаївський агротехнічний коледж» **Панисенко** М.І.Денисенко Від ІПМ НАН України В.А. Маслюк Є.С. Караїмчук

177

# СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

# Cmammi:

1. Маслюк В.А. Вплив добавок бориду нікелю на структуру та властивості спеченого сплаву залізо - високовуглецевий ферохром / В.А. Маслюк, Г.А. Баглюк, **Є.С. Караїмчук (Кирилюк)**, М.І. Підопригора // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – Луцьк, 2016. – Вип. 54. С. 203-208. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу добавок бориду нікелю на температуру спікання та процес ущільнення композитів на основі заліза, аналіз мікроструктур та обробка результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, побудування графіків залежності щільності, твердості, межі міцності на згин та пористості від температури спікання та кількості боридної добавки.

2. Maslyuk. V. A. Structure and mechanical and tribotechnical properties of iron–high-carbon ferrochrome doped with Ni<sub>3</sub>B additions / V. A. Maslyuk, **E. S. Karaimchuk(Kyryliuk)**, M. I. Podoprygora, V. T. Varchenko, I. A. Sytnyk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. - Vol. 57, Nos. 3-4. – p. 175-181. *Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури та фазового складу, фізико-механічних та триботехнічних характеристик композитів легованих добавками бориду нікелю, обробка та аналіз результатів.* DOI 10.1007/s11106-018-9965-1.

3. Maslyuk V. A. The structure and properties of high-carbon ferrochromium powder produced from FKh800 ferroalloy / V. A. Maslyuk, **E. S. Karaimchuk** (**Kyryliuk**), V. D. Kurochkin, A. A. Mamonova, O. I. Khomenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. - Vol. 57, Nos. 5-6. – p. 251-256. *Особистий внесок здобувача: вивчення структури, хімічного, фазового складу і фізико-технологічні властивості порошку високовуглецевого*  ферохрому, аналіз мікроструктури та дифрактограми, обробка результатів мас-спектрометричного аналізу. DOI 10.1007/s11106-018-9976-у.

4. Маслюк B.A. Тенденції створення i додаткового легування зносостійких матеріалів на основі системи Fe-Cr-C (огляд) / В.А. Маслюк, **Є.С. Караїмчук (Кирилюк)**, А.А. Бондар // Металознавство та обробка металів. – 2018. - №2. – С.45 – 55. Особистий внесок здобувача: проведено огляд вітчизняних і зарубіжних робіт щодо отримання і вдосконалення, додаткового шляхом легування, структури та властивостей залізохромвуглецевих сплавів.

5. Maslyuk V.A. Production, structurization, and properties of wear-resistant 'iron-carbon alloy-granular hardmetal reinforcement' materials / V.A. Maslyuk, E.S. Karaimchuk (Kyryliuk), V.I. Alekseev, A.M. Verkhovlyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2019. - Vol. 58, Nos. 7-8. - p. 431-438. Особистий внесок здобувача: дослідження *VM06* отримання металоматричних зносостійких матеріалів, вивчення мікроструктури та механічних властивостей композитів, випробовування матеріалів на зносостійкість при ударно-абразивному зношуванні, аналіз результатів. DOI 10.1007/s11106-019-00092-x.

6. Maslyuk V. Peculiarities of the interaction of a highly carbonized ferrochrome with iron during sintering of 65% Fe-35% FH800 composite / V. Maslyuk, **E. Karaimchuk (Kyryliuk)**, O. Gripachevsky, G. Bagliuk, I. Sytnyk // International Scientific Journal Machines «Technologies. Materials». – 2019. – Issue Nº 8. - P.370-372. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу температури спікання на формування структури та фазового складу композитів, вимірювання мікротвердості складових порошкового композиту, вивчення механізму карбідних перетворень та зміни хімічного і фазового складу металевої складової в залежності від температури спікання.

7. **Karaimchuk E.S. (Kyryliuk).** Structure and Properties of Iron (Chromium Steel)–High-Carbon Ferrochrome Powder Composites / E.S. Karaimchuk, V.A.

Maslyuk, M.I. Podoprygora, I.A. Sytnyk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. - Vol. 58, Nos. 9-10. – р. 503-507. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу умов отримання на фазовий склад, структуру та властивості порошкових матеріалів на основі заліза та хромистих сталей (X17H2, X13M2) з 35% (мас.)ферохрому ФХ800, дослідження стійкості до абразивного зношування в парі з алмазним кругом карбідосталей на основі заліза та хромистих сталей X13M2 і X17H2. DOI 10.1007/s11106-020-00103-2.

8. Караимчук Е.С. (Кирилюк), Маслюк В.А., Мамонова А.А., Умерова С.А. Фазо-структурообразование и особенности поведения порошковых материалов «железо-высокоуглеродистый феррохром-борид никеля» В абразивного изнашивания. Известия вузов. Порошковая условиях металлургия и функциональные покрытия. 2020.No. 1. С. 55-64. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу добавок бориду нікелю на структуру, фізико-механічні триботехнічні фазовий склад. та властивості карбідосталей, аналіз дифрактограм та результатів локального мікрорентгеноспектрального аналізу в залежності від кількості легуючої добавки, дослідження інтенсивності зношування і зносостійкості при обробці закріпленими частинками алмазного круга, дослідження поверхні зразків після випробувань, механізму зношування. DOI визначення dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-55-64.

### Матеріали конференцій:

9. Караїмчук Є.С. (Кирилюк). Дослідження корозійної стійкості матеріалів на основі системи Fe-ФХ800 / Є.С. Караїмчук, В.А. Маслюк, М.І. Підопригора // ХІ Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». - Київ, Україна. – Квітень 19-20, 2018. – с.66-68. Особистий внесок здобувача: дослідження корозійної стійкості матеріалів на основі заліза та на основі хромистих

сталей X17H2, X13M2 у трьох різних агресивних середовищах, обговорення результатів (очна форма).

10. Караимчук E.C. (Кирилюк). Влияние количества ФХ800 высокоуглеродистого феррохрома на структуру свойства И порошковых износостойких материалов / Е.С. Караимчук, В.А.Маслюк // III Всероссийской Материалы научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов». – Уфа, Россия. – Февраль 21-22, 2018. – с.59-62. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу кількості ФХ800 та формування структури температури спікання на та властивості хромистих карбідосталей (заочна форма).

11. Karaimchuk E.S. (Kyryliuk). Influence of sintering temperature on the structure and properties of weak-resistant powder materials of the Fe-FH800 system / E.S. Karaimchuk, V.A. Maslyuk, O.M. Gripachevsky, I.A. Sytnyk // 6th Samsonov Conference «Materials Science of International Refractory Compounds». - Kyiv, Ukraine. - May 22-24, 2018. - Р. 74. Особистий внесок підготування сумішей вихідних порошків для здобувача: отримання композитів, дослідження оптимальних умов отримання хромистих карбідосталей, дослідження впливу температури спікання на зміну структури і фазового складу композитів (очна форма).

12. **Кагаітсһик Е. (Кугуlіик).** Effect of Ni<sub>3</sub>B additives on the structure and properties of iron-high-carbon ferrochrome / E. Karaimchuk, V. Maslyuk, I. Sytnyk, M. Podoprygora, V. Varchenco // EURO PM2018 Congress & Exhibition.- Bilbao, Spain. – October 14-18, 2018. Особистий внесок здобувача: дослідження фізико-механічних та трибологічних властивостей карбідосталей, побудування графіків залежності твердості і міцності на згин від кількості легуючої добавки, вивчення зміни масового та лінійного зношування композитів в залежності від кількості легуючої добавки (заочна форма).
13. Караїмчук Є.С. (Кирилюк). Нові порошкові зносокорозійностійкі композиційні матеріали на основі хромистих сталей / Є.С. Караїмчук, В.А. Маслюк // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». - Київ, Україна. – Грудень 6-7, 2018. – С.55-56. Особистий внесок здобувача: приготування зразків, виготовлення шліфів, дослідження особливостей структуроутворення та триботехнічних властивостей карбідосталей (очна форма).

14. **Karaimchuk Y. (Kyryliuk).** Phase - structure formation and features of the behavior of iron – high-carbon ferrochromium-nickel boride powder materials under abrasive wear conditions / Y. Karaimchuk, V. Maslyuk, G. Bagliuk // 10th international conference «Advanced materials and technologies». - Ninghai, China. – October 24-26, 2018. - P. 30. *Особистий внесок здобувача: дослідження структури композитів, вимірювання мікротвердості складових композитів, вивчення топографічних особливостей морфології зношуваних поверхонь, обговорення та аналіз результатів (заочна форма).* 

15. Караимчук Е.С. (Кирилюк). Использование порошковых композиционных износостойких материалов в области ракетно-космических технологий / Е.С. Караимчук, В.А. Маслюк // 7-я Международная конференция «Космические технологии: настоящее и будущее». - Днипро, Украина. – Май 21-24, 2018. – С.78. Особистий внесок здобувача: підготування суміші вихідних порошків для отримання композитів, дослідження їх структури та міцнісних характеристик (заочна форма).

16. Маслюк В.А. Влияние добавок борида никеля Ni<sub>3</sub>B на фазовый состав и тонкую структуру порошковых материалов железо - высокоуглеродистый феррохром / В.А. Маслюк, А.А. Мамонова, **Е.С. Караимчук (Кирилюк)**, Г.М. Молчановская, Г.А. Баглюк// Сборник докладов 11-го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». – Минск, Белоруссия. – Апрель 10-12, 2019. – С.557-567. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу бориду нікелю на структуру та фазовий склад карбідосталей, аналіз

дифрактограм карбідосталей, обговорення та аналіз розрахунків параметрів тонкої структури композитів (заочна форма).

17. **Karaimchuk E.S. (Kyryliuk).** The effect of titanium boride additives on the mechanical and tribological properties of materials in Fe-Cr-C system / E.S. Karaimchuk, V.A. Maslyuk, V.T. Varchenko // 13th CONFERENCE for YOUNG SCIENTISTS in CERAMICS. - Novi Sad, Serbia. – October 16-19, 2019. - P.152. *Особистий внесок здобувача: дослідження впливу добавок боридів титану* на структуроутворення, фізико - механічні та трибологічні властивості, аналіз мікроструктур та дифрактограм композитів (заочна форма).

18. **Karaimchuk Y. (Kyryliuk).** The effect of additives of ultrafine titanium nitride nanopowder on the structure, phase composition and mechanical properties of chromium carbidesteel / Y. Karaimchuk, V. Maslyuk, S. Kyryliuk // Eighteenth Young Researchers Conference «Materials Science and Engineering». - Belgrade, Serbia. – December 4-6, 2019. - Р.69. Особистий внесок здобувача: дослідження впливу модифікуючих добавок в ультрадисперсному стані на структуру та властивості композитів на основі заліза (заочна форма).

19. **Кагаітсhuk E. (Kyryliuk).** Powder wear-and-corrosion-resistant materials based on the Fe-Cr-C system alloyed with additives of nickel and titanium borides / E. Karaimchuk, V. Maslyuk, G. Bagliuk, O. Gripachevsky // 6th INTERNATIONAL CONFERENCE «HighMathTech». - Kyiv, Ukraine. - October 28-30, 2019. - P.89. Особистий внесок здобувача: обговорення та порівняння фізико-механічних, триботехнічних властивостей хромистих карбідосталей на основі заліза з різними легуючими добавками, аналіз мікроструктур та результатів локального мікрорентгеноспектрального аналізу композитів, дослідження структури, фазового складу та властивостей карбідосталей на основі хромистих сталей (очна форма).

20. Караїмчук Є.С. (Кирилюк). Вплив температури спікання на структуру, елементний та фазовий склад карбідної та металевої фаз порошкових композитів Fe–ФХ800 / Є.С Караїмчук, В.А. Маслюк, О.М. Грипачевський // XII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та

молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізикоматеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». - Київ, Україна. – Квітень 18-29, 2019. - С. 62-64. Особистий внесок здобувача: вивчення впливу температури спікання на структуру хромистих карбідосталей, описання механізму розчинення високовуглецевого ферохрому в залізній матриці, аналіз результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, вимірювання мікротвердості складових композитів (очна форма).

## Патент:

21. Пат. №128532 Україна, МПК С22С 38/00, С22С 38/18. Порошковий зносокорозійностійкий матеріал на основі хромистої сталі / Є.С. Караїмчук (Кирилюк), В.А. Маслюк, М.І. Підопригора, заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України - № и2018 02640; заявлено 15.03.2018; опубл. 25.09.2018, Бюл. № 18/2018.

## ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Головні результати дисертаційної роботи доповідались на наступних науково-технічних конференціях: XI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, Україна, 2018), III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные  $6^{\text{th}}$ Россия, 2018); композиционных материалов» (Уфа, технологии Conference **«**Materials Refractory International Samsonov Science of Compounds» (Kyiv, Ukraine, 2018); EURO PM2018 Congress & Exhibition. (Bilbao, Spain, 2018); Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» (Київ, Україна, 2018); 10<sup>th</sup> international conference «Advanced materials and technologies». (Ninghai, China, 2018); 7-й Международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее» (Днепр, Украина, 2018); 11-том Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Минск, Белорусь, 2018); 13th Conference for young scientists in ceramics. (Novi Sad, Serbia, 2019); Eighteenth Young Researchers Conference «Materials Science and Engineering» (Belgrade, Serbia, 2019); 6th INTERNATIONAL CONFERENCE «HighMathTech» (Kyiv, Ukraine, 2019); XII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізикоматеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, Україна, 2019).